DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON

ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON

ERNST LAMLA

BEIRAT:

J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN · M. v. LAUE
H. MARTIUS · R. W. POHL · W. WEIDEL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

47. JAHRGANG — HEFT 6 (ZWEITES MÄRZHEFT) — 1960

INHALT

AUFSÄTZE

Seite

HANS VON WARTENBERG zum 80. Geburtstag. Von O. GLEMSER 121

BERICHTE

Der Nachweis der Schwere des Lichtes. Von E. FINLAY-FREUNDLICH 123

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

Photoelektrische Eigenschaften anodisch erzeugter Titan- und Nioboxydschichten. Von J. RUPPRECHT 127

Zur Erniedrigung der Curie-Temperatur superparamagnetischer Nickel-Kristallite. Von D. SCHULTZE 128

Lösungsspektralanalyse mit zwei rotierenden Elektroden. Von W. GUTTMANN, H. BECKER und G. MÜLLER-URI 128

Die Hyperfeinstrukturaufspaltung des $^2S_{1/2}$-Grundzustandes und das magnetische Kerndipolmoment von Au^{197}. Von G. FRICKE, S. PENSELIN und E. RECKNAGEL 129

Die Isotopieverschiebung zwischen den stabilen Sr-Isotopen und dem Isotop Sr^{80} und der Sprung im Kernvolumeneffekt bei der Neutronenzahl 50. Von K. HEILIG und A. STEUDEL . . 129

Untersuchungen im Zusammenhang mit dem ungewöhnlichen Intensitätsanstieg der „kosmischen Reststrahlung" in den Monaten Juli/August 1959. Von L. HOLZAPFEL 130

Zur elektronenmikroskopischen Präparation von Kathodenfilmen. Von R. WEINER und C. SCHIELE 130

Röntgenographische Untersuchung des Systems ZnS—FeS. Von J. T. S. VAN ASWEGEN und H. VERLEGER 131

Direct Visualization of the Dissociation of the Twin-Stranded DNA Molecules. Von S. N. CHATTERJEE und P. SADHUKHAN 131

Gaschromatische Untersuchungen der Zersetzungsprodukte von Mischsalzen. Von H. DREYER und D. NEHRING 132

Nichtenzymatische Umsetzung zwischen α-Amino- und α-Ketosäuren. Von H. MIX und F. W. WILCKE 133

Über die Umsetzung von 2-Thiobarbitursäure mit Aldehyden. Von K. TÄUFEL und R. ZIMMERMANN 133

Radikalfängereigenschaften einiger Phenole. Von P. VENKER und H. HERZMANN 133

Die Konstitution des ε-Iso-rhodomycinons. Von H. BROCKMANN und P. BOLDT 134

Zur Konstitution der Pyrromycinone. Von H. BROCKMANN und H. BROCKMANN jr. 135

ζ-Pyrromycinon. Von H. BROCKMANN und W. LENK 135

Pseudobrucin und Pseudostrychnin aus *Strychnos gaultheriana*. Von H.-G. BOIT und L. PAUL 136

Seite

Erstmaliges Vorkommen von Hydroxylysin in der belebten Natur. Von D. ACKERMANN und H. G. MENSSEN 136

Über die bakteriostatische Wirkung einiger Derivate des 5-Oxytetracyclins. Von E. JENEY und T. ZSOLNAI 136

Über das cytolysierende Prinzip von Serum-Komplement. Von H. FISCHER und I. HAUPT 137

Inversed Relationship between Blood Sugar and Blood Lipid Levels. Von G. LÁZÁR 137

Effect of Alcohol on Experimental Atherosclerosis in Rabbits. Von D. KRITCHEVSKY und A. W. MOYER 138

Der Einfluß von Ovarial-Hormonen auf die Metastasierung des Yoshida-Sarkoms. Von H. BEUTHNER und D. SCHMÄHL . 138

Untersuchungen über die Aufnahme organischer Substanzen durch die Wurzeln höherer Pflanzen. V. Anreicherung und Stabilität einiger organischer Verbindungen im Boden. Von A. G. WINTER und G. BRÜSEWITZ 139

Untersuchungen über die Aufnahme organischer Substanzen durch die Wurzeln höherer Pflanzen. VI. Die Bildung allochthoner Substanzen in Weizen auf natürlichen Böden. Von A. G. WINTER, G. BRÜSEWITZ und F. SCHÖNBECK 139

Über den Nachweis von Uridindiphosphatglukose (UDPG) im Phloem von Heracleum Mantegazzianum Somm. et Lev. Von H. ZIEGLER 140

Über den Einfluß von Sulfhydrylverbindungen auf das Zellteilungsvermögen von Candida Berkhout. Von A. v. SZILVINYYI 140

Tagesperiodische Ausschüttung der Tetrasporen bei Rotalgen. Von H. SAGROMSKY 141

Prevention of Red Light Inhibition of Stem Growth in the Cucurbitaceae by Gibberellin A_4. Von J. A. LOCKHART und P. H. DEAL 141

Untersuchungen zum Befruchtungsprozeß bei Zea mays L. mit radioaktivem Phosphor. Von H. GÖRING 142

Contrôle endocrinien de la régénération chez le crabe chinois Eriocheir sinensis H. M. Edw. Von A. G. BAUCHAU 142

BESPRECHUNGEN

H. GUPTA, C. E. GWYTHER and J. C. P. MILLER: Tables of Partitions. (Ref.: H.-E. RICHERT) 143

L. REIMER: Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. (Ref.: K. MÜHLETHALER) 143

Handbuch der Histochemie. Bd. III: Nucleoproteide, 2. Halbbd. (Ref.: G. C. HIRSCH) 144

E. BÜNNING: Die physiologische Uhr. (Ref.: G. BIRUKOW) . . 144

U. EBBECKE: Physiologie des Bewußtseins in entwicklungsgeschichtlicher Betrachtung. (Ref.: N. BISCHOF) 144

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein*, *V. Meyer*, *B. Schwalbe*, *W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 12.— DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der photomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer photomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. ***Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.***

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Redaktionelle Hinweise

I. Allgemeines

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen engbegrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterungen des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildung von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Besprechungsexemplaren abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die gegebenenfalls dann ein Exemplar anfordern wird. Für die Rückgabe unverlangter Besprechungsexemplare kann keinerlei Gewähr übernommen werden.

Die Entstehung der exakten Wissenschaften

Von Paul Lorenzen, o. Professor für Philosophie an der Universität Kiel

(Verständliche Wissenschaft, Geisteswissenschaftliche Abteilung herausgegeben von Professor Dr. H. Frhr. von Campenhausen, Heidelberg. Zweiundsiebzigster Band)

Mit 70 Abbildungen. V, 163 Seiten Kl.-8°. Ganzleinen DM 8,80

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

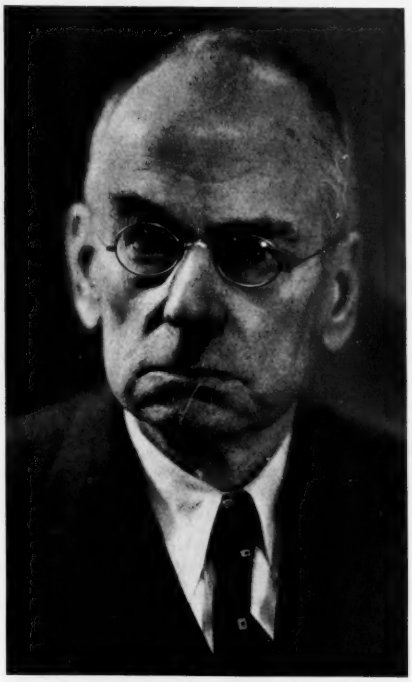
47. Jahrgang Heft 6 (Zweites Märzheft) 1960

Hans von Wartenberg zum 80. Geburtstag

am 24. März 1960

Von O. GLEMSER, Göttingen

Als vor einigen Jahren in Göttingen einmal über verschiedene chemische Arbeitsrichtungen diskutiert wurde, meinte HANS VON WARTENBERG, „daß ihn experimentell knifflige Probleme immer besonders stark interessierten". Diese Vorliebe für experimentelle Schwierigkeiten hat die Wahl der Themen seiner zahlreichen Arbeiten, von denen bis heute über 150 erschienen sind, entscheidend beeinflußt. Und wir verstehen, daß bei einer solchen Einstellung zum Experiment die Untersuchungen VON WARTENBERGS nicht nur ein Spezialgebiet behandeln, sondern einen weiten Bogen von der physikalischen bis zur anorganischen Chemie spannen.



Nachdem er 1902 an der Universität Berlin mit einem „Beitrag zur Kenntnis der Quecksilberoxyhalogenide" promoviert hatte, ging er als Mitarbeiter zu NERNST nach Göttingen und dann mit diesem wieder zurück nach Berlin. Schon in den ersten Arbeiten über die Dissoziation von Wasserdampf (1905) bewies er seine außerordentlichen Fähigkeiten. Er baute einen elektrischen Ofen, der bei den Messungen bis 1300° C eine Spezialbirne aus Porzellan in einem Platinrohr, bis 2000° C eine Iridiumbirne in einem Iridiumrohr enthielt. Auf diese Erfahrungen gestützt, drang er als Pionier erfolgreich in das Gebiet der Gleichgewichtsmessungen bei hohen Temperaturen vor. Es wurden die Dissoziation des Kohlendioxyds und erstmalig Dampfdichten von Metallen und Salzen mit einer Mikromethode nach V. MEYER bei 1220 bis 2070° C bestimmt. Das verdrängte Gas konnte dabei wegen der geringen Menge nicht in einer Bürette aufgefangen werden; seine Bestimmung erfolgte durch Verschiebung eines mit Schwefelsäure geschmierten Quecksilbertropfens in einer geeichten Glaskapillare. Nach diesen Arbeiten wurden Untersuchungen über die dampfförmigen Metallverbindungen $MgZn_2$ und Na_3Hg durchgeführt, deren Stabilitätsbereiche sowohl experimentell geprüft als auch thermodynamisch errechnet wurden.

In diesem Zusammenhang interessierte es, Dampfdrucke und Siedepunkte von Salzen zu messen, über die bis dato so gut wie gar nichts bekannt war. Wie sorgfältig und sauber VON WARTENBERG trotz einfachster Hilfsmittel gearbeitet hat, mag daraus ersehen werden, daß heute, 40 Jahre danach, in der Literatur die Siedepunkte für verschiedene Salze unverändert, für manche nur mit kleinen Abweichungen zu finden sind.

In einer Apparatur zur Messung von Gleichgewichten aggressiver Gase bei niederen Drucken und hohen Temperaturen wurde 1922 die Dissoziationsenergie von Chlor zu -54 kcal/Mol gemessen, während zuvor Werte von über 100 kcal für richtig gehalten wurden (neuester Wert 57,4 kcal/Mol). Wie VON WARTENBERG 1927 das Reduktionsgleichgewicht von Cr_2O_3 ohne großen Aufwand geradezu raffiniert gemessen hat, das muß man lesen, das ist Experimentierkunst! Der erhaltene Wert für die Bildungswärme des Oxyds ist seither kaum verbessert worden.

Umfangreiche Studien über die Schmelzdiagramme hoch- und höchstfeuerfester Oxyde begannen 1927. Vorversuche zeigten allerdings, daß der von ihm selbst entwickelte Wolframofen nicht brauchbar war, da das Wolfram bei Temperaturen von etwa 2000° C die Oxyde wie z. B. Al_2O_3 reduzierte. Thermodynamische Berechnungen erwiesen, daß die Reduktion möglich ist, da beispielsweise nach $4\,AlO_{gas} + WO_{2\,gas} \rightleftarrows 2\,Al_2O_3 + W$, $\Delta H = -632$ kcal (spätere Formulierung) das Entropieglied der freien Energie den Effekt der Reaktionswärme so überkompensiert, daß die linke Seite des Gleichgewichts begünstigt wird.

Für die Schmelzgleichgewichte wurde ein Gebläseofen konstruiert, der ZrO_2-Röhren von etwa 20 cm Länge und 2 cm Weite auf 12 cm gleichmäßig auf 2600° C zu heizen gestattete. Als Heizgas wurde in Sauerstoff zerstäubtes Petroleum genommen. ZrO_2 wurde gekauft, alles andere, einschließlich der ZrO_2-Rohre, selbst hergestellt. Die zu untersuchenden Oxydgemische wurden als 2 mm dicke und 3 cm lange Stäbchen geformt, dann in Form eines rechtwinkligen Häkchens gebogen und hierauf an ZrO_2-Stäbe mit ZrO_2 + Dextrin geklebt. Das Erweichen wurde durch Verbiegen, das Schmelzen durch kugelförmige Verdickung beobachtet. Beim Lesen dieser Angaben, die einem beide selbstverständlich erscheinen, weiß man nicht, was man mehr bewundern soll, die handwerkliche Fertigkeit oder die einfache Versuchsanordnung. Bis 1937 sind acht Mitteilungen über Schmelzdiagramme von Oxyden erschienen, für

die mehrere hundert Oxydgemische die Grundlage gaben.

Es lag nahe, sich Gedanken über die Temperatur der Eisenthermitreaktion zu machen, die durch K. GOLDSCHMIDT (1925) ganz roh zu 3000° C geschätzt wurde. Verschiedene Überlegungen ließen keine höheren Temperaturen als 2500° C zu, der experimentelle Beweis — es wurde ermittelt, daß die den Tiegel verlassende Thermitschmelze grau strahlt — erbrachte 2400° C. Einfallsreich ist die Erklärung für das Spratzen gewisser Oxyde wie Al_2O_3 und BeO, eine Eigenschaft, die beim Erstarren der in der Knallgasflamme geschmolzenen Präparate beobachtet wird. VON WARTENBERG nahm an, daß die Schmelzen Wasser in Form gasförmiger Hydroxyde aufnehmen, die beim Erstarren wieder in Oxyd und Wasser zerfallen, das dann, weil die festen Oxyde dieses nicht lösen, ausgestoßen wird. Ein Beweis für diese Annahme, beispielsweise durch Infrarotspektroskopie, steht noch aus.

Für das Studium der hohen Temperaturen entwickelte VON WARTENBERG neben den bereits genannten noch weitere Ofentypen. Schon 1907 entstand der erste Elektronenofen, in dem erstmalig der hohe Schmelzpunkt des Wolframs größenordnungsmäßig richtig bestimmt wurde. Ein Ofen mit einem selbst hergestellten Rohr aus gesintertem Wolfram (1909), der einige Dutzend Erhitzungen bei 2500° C aushielt, diente zur Schmelzpunktbestimmung des Thoriums. Schließlich ist der im Schrifttum überall vermerkte Wolframdrahtofen (1923) anzuführen, in dem er Cr_2O_3 bei 4 at Wasserstoff und 1520° C zu metallischem Chrom reduzierte. Selbst Nb_2O_5 wurde bei 7 at Wasserstoff und 1900° C in das Metall verwandelt.

Schon frühzeitig wurden neben den Gleichgewichtsuntersuchungen auch kalorimetrische Messungen unternommen. Zuerst wurden die Bildungswärmen von BeO und $BeCl_2$ (1921), dann von CuCl und $CuCl_2$ u. a. und noch 1959 die von La_2O_3 und $La(OH)_3$ bestimmt. Vor allem aber interessierten VON WARTENBERG die Bildungswärmen von Fluorverbindungen. Als er 1926 damit anfing, waren als Grundlage der gesamten Thermochemie des Fluors nur drei Versuche von BERTHELOT und MOISSAN (1891) vorhanden. Die Technik der Entwicklung elementaren Fluors durch Schmelzflußelektrolyse von KHF_2 entnahm er den Arbeiten von MOISSAN und RUFF, später ersetzte er die Graphitanode der Zelle durch eine Nickelanode. Der für die Bildungswärme von HF gemessene Wert von 64 bzw. 65 kcal wurde 1938 zu 64,45 ± 0,1 kcal/Mol festgelegt, der zur Zeit als Bestwert gilt. Mit der präparativen Fluorchemie kam er durch die Darstellung des OF_2, das er für seine kalorimetrischen Messungen benötigte, in innigere Berührung. Gleichzeitig stellte er durch seine Versuche sicher, daß das von LEBAU für die Fluorelektrolyse vorgeschlagene KF · 3 HF eine definierte Verbindung ist. Für die Kalorimetrie der Kupferfluoride gewann er erstmalig rein weißes CuF_2; er beobachtete den Zerfall dieser Verbindung beim Schmelzen im CuF und F_2 und die beim Abkühlen sich anschließende Spaltung des CuF in CuF_2 und Cu. Nach der Messung der Bildungswärme von AgF_2 gelang VON WARTENBERG mit der Darstellung der farblosen Kristalle von PbF_4, CeF_4 und BiF_5 ein präparativ schöner Wurf. Außer BiF_5 sind von fünfwertigen Wismutverbindungen nur Bi_2O_5, ein Oxyfluorid und einige Metallbismutate (V) existent. In weiteren Arbeiten (1941) gewann er CrF_3, CrF_4 und CrF_5. In Gegenwart von Luft entstand flüchtiges CrO_2F_2, das sich im Licht oder in der Wärme polymerisiert. Um die Entdeckung der beiden Verbindungen CrF_4 und CrF_5 richtig zu würdigen, muß man wissen, daß es nicht viele vier- bzw. fünfwertige Chromverbindungen gibt. CrF_5 ist die einzige bekannte binäre fünfwertige Chromverbindung; von den binären vierwertigen Chromverbindungen sind neben CrF_4 noch das in der Gasphase stabile $CrCl_4$ sowie ferromagnetisches CrO_2 anzuführen. VON WARTENBERG isolierte noch (1942) $CrCl_4$ durch Abschreckung aus dem Gaszustand. Die feste Verbindung ist aber leicht zersetzlich.

Wie zufällige Beobachtungen von VON WARTENBERG ausgewertet und zum Anlaß neuer Studien gemacht werden, zeigt die Bestimmung der Oberflächenspannung von geschmolzenem Al_2O_3 und La_2O_3 (1936). Die Photographie einer aus einem Tontiegel in dünnem Strahl ausfließenden Thermitmasse zeigte Knoten, die von dem in Schwingung geratenen Schmelzstrahl herrührten. Daraus wurde die Oberflächenspannung des geschmolzenen Al_2O_3 abgeleitet und der erhaltene Wert noch durch eine genauere Messung nach der Abtropfmethode kontrolliert; beide Werte lagen befriedigend beieinander. Dieser ersten eleganten Bestimmung einer Oberflächenspannung bei Metalloxyden folgte die erstmalige Ermittlung der Dichte eines geschmolzenen Metalloxyds, und zwar der von Al_2O_3. Aus der Breitenbestimmung photographischer Bildspuren von fallenden Tropfen der geschmolzenen Tonerde erhielt er das Volumen des Tropfens, der anschließend gewogen wurde. Den Abschluß dieser Untersuchungen brachte die Temperaturabhängigkeit des Platzwechsels bei Tonerde (1936). Erhitzt man Cr_2O_3 mit Al_2O_3, dann tritt, wenn Cr^{3+} in das Gitter eingebaut wird, ein Farbumschlag von grün nach rot auf, der als Indikator für erfolgten Platzwechsel benützt wird.

Schön und technisch interessant sind die Arbeiten über Silicium. Zuerst wurden verschiedene bekannte Darstellungsmethoden verbessert und die Messungen des spezifischen Widerstandes als Maß für die Reinheit des Siliciums gewählt (1951), ein Verfahren, das seither international üblich geworden ist. Bei dieser Gelegenheit erfand der Autor gleich eine neue „Schwebungsmethode" zur Bestimmung des Widerstandes von Pulvern. Später wurde von ihm Rein-Silicium nach dem Schwefel-Thermitverfahren gewonnen, wobei aus Schwefel, SiO_2 und Aluminiumgries eine Si-reiche SiAl-Legierung dargestellt wurde. Nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes mit Wasser und anschließendem Kochen mit Salzsäure fiel Rohsilicium an, das noch im Argon-Chlorstrom geschmolzen wurde. Dieses 1956 hergestellte Si hatte einen spezifischen Widerstand von 15 bis 17 Ω/cm. Zwei Jahre vorher wäre es auf dem Weltmarkt noch konkurrenzfähig gewesen. Die Ansprüche an die Reinheit des Si sind aber seither stark gestiegen. Das reinste Silicium wird jetzt durch thermische Zersetzung von Chlorsilanen bzw. neuerdings von Monosilan SiH_4 gewonnen.

Aus der Fülle weiterer Arbeiten, von denen jede einzelne für sich unverkennbar die Meisterhand des Verfassers verrät, seien erwähnt die Untersuchungen

über die Ozonbildung durch Wechselstrom bzw. Hochfrequenzelektrolyse, über die Verbrennungsvorgänge im Dieselmotor, über das Pulvern harter Stoffe, die Festigkeit ungebrannter keramischer Massen, die Grenzhautbildung zwischen heißer Flüssigkeit und kalter Wand, den Anodeneffekt bei der Schmelzflußelektrolyse, die regelbare Darstellung sehr reinen Sauerstoffs, die Reinigung des Schwefels von Kohlenstoff, die Prüfung von Gasen auf Sauerstoff, die Benetzung durch geschmolzene Salze, das neue Präzisionssilbercoulometer sowie die Verwendung von öliger Phosphorsäure bei der Glimmentladung des Wasserstoffs zur Verhinderung der Wandkatalyse des atomaren Wasserstoffs zu H_2.

Überblicken wir das seither von VON WARTENBERG Geleistete, berücksichtigen wir die Vielfalt der bearbeiteten Themen und die oft einmalige Lösung der experimentellen Probleme, dann empfinden wir höchste Bewunderung für ihn und sein umfangreiches Werk.

Die Stätten seines wissenschaftlichen Wirkens sind Berlin, Danzig und Göttingen. Schon 1913 erhielt er einen Ruf auf das Ordinariat für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Danzig, 1916 wurde er ordentlicher Professor für anorganische Chemie. Nachdem er einen Ruf an die Technische Hochschule Hannover sowie ein Angebot der Industrie abgelehnt hatte, übernahm er 1932 das Institut für anorganische Chemie in Göttingen als Nachfolger von TAMMAN und ZSIGMONDY. Seine Arbeiten waren im schönsten Fluß, als er 1936 zwangspensioniert wurde. In der Zahl, nicht aber in der Qualität der nach dieser Zeit erschienenen Veröffentlichungen spiegelt sich diese Zäsur deutlich wider. Ganz allein auf sich gestellt, arbeitete er bis 1945 im Physikalischen Institut von R.W. POHL. Nach dem Zusammenbruch versuchte man, das große Unrecht gutzumachen, und setzte ihn wieder in sein altes Amt ein. Seit seiner Emeritierung 1948 ist er, wie zuvor, fast jeden Tag im Laboratorium tätig. Noch im letzten Jahre, als 79jähriger, veröffentlichte er zwei Arbeiten.

Der 80. Geburtstag ist ein willkommener Anlaß, um HANS VON WARTENBERG zu danken für das, was er der Chemie mit seinen Arbeiten gegeben hat.

Für sein weiteres Arbeiten im Laboratorium, das für ihn, wie er sich einmal ausdrückte, „die Wurzel seiner Existenz" sei, wünschen wir ihm noch viele Jahre der Gesundheit und des Wohlergehens.

Göttingen, Anorganisch-Chemisches Institut

Eingegangen am 18. Januar 1960

Der Nachweis der Schwere des Lichtes

Von E. FINLAY-FREUNDLICH, Wiesbaden-Bieberich

Die von der allgemeinen Relativitätstheorie geforderte Äquivalenz zwischen träger und schwerer Masse führte EINSTEIN, schon bevor er die Bewegungsgesetze einer relativistischen Mechanik hatte formulieren können, zu der Erkenntnis, daß Licht Schwere habe, daß also ein die Sonne passierender Lichtstrahl im Schwerefeld der Sonne eine Ablenkung erfahren müsse. Um den Wert dieser Ablenkung dreht sich das Problem, die Schwere des Lichtes nachzuweisen. Nachdem die Bewegungsgesetze der neuen Mechanik formuliert worden waren, ergab es sich, daß die zu erwartende Ablenkung doppelt so groß sein sollte wie die Ablenkung, welche ein sich nach der Newtonschen Mechanik bewegendes, das Schwerefeld der Sonne durchquerendes schweres Partikelchen erleiden würde.

So ist es denn nicht verwunderlich, daß, als vor nunmehr 40 Jahren die Astronomen daran gingen, den Nachweis der Schwere des Lichtes zu erbringen, ihr Interesse erst auf die Frage gerichtet war: erfährt — hyperbolischer Abfall mit zunehmendem Abstand von der Sonne vorausgesetzt — ein Lichtstrahl, der die Sonne streifend passiert, eine Ablenkung im Betrage von 0″,88 oder eine solche von 1″,75?

Als der erste erfolgreiche Versuch einer englischen Expedition im Jahre 1919 den Wert $L = 2''{,}0$ lieferte, wurde dies mit Recht als ein Beweis zugunsten der allgemeinen Relativitätstheorie aufgefaßt.

Wenige Jahre später, 1922, gelang es einer Expedition der Lick-Sternwarte, ein wesentlich besseres, d.h. sternreicheres Sternfeld um die verfinsterte Sonne aufzunehmen; als Resultat dieses Versuches wurde der Wert $L = 1''{,}72$ veröffentlicht, in völliger Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage. Die Versuche schienen damit eine volle Bestätigung der Theorie zu ergeben.

Es ist darum nicht überraschend, daß, als im Jahre 1929 sich wieder eine günstige Gelegenheit bot, Bedenken erhoben wurden, diese äußerst kostspieligen Versuche fortzusetzen, da das Problem als endgültig gelöst gelten könne. Nur wegen der fundamentalen Bedeutung der vorliegenden Aufgabe und des besonderen Umstandes, daß die in Potsdam entwickelte Spezial-Apparatur wesentlich machtvoller und, was die zu erwartenden Fehlerquellen anbetrifft, wesentlich sorgfältiger entwickelt worden war, wurde entschieden, einem weiteren Versuche stattzugeben. Er war erfolgreich, bestätigte jedoch nicht die vorangehenden Resultate aus den Jahren 1919 und 1922. Denn alle 18 in Sonnennähe beobachteten Sterne — bis auf einen Stern in über sechs Sonnenradien Abstand von der Sonnenmitte, für den die zu erwartende Ablenkung an der Fehlergrenze lag — lieferten Werte der Ablenkung, die nicht unwesentlich die theoretische Voraussage übertrafen; sie führten auf einen Wert von $L = 2''{,}2$ an Stelle von 1″,75 (Fig. 1).

Da sich die 1929 erhaltenen Resultate mit der theoretischen Voraussage endgültig nicht in Einklang bringen ließen — sie erwiesen sich, wie erwartet, als wesentlich genauer als die früheren —, mußte aus einer Neubearbeitung der vorangehenden Beobachtungen die Quelle der Divergenz erschlossen werden. Sie ergab, daß in Wahrheit alle Beobachtungen, wenn völlig vorurteilslos diskutiert, zugunsten des größeren Wertes von L sprechen[1]). Es waren anfangs die besonderen Schwierigkeiten des vorliegenden Problems nicht erkannt worden, insbesondere nicht die ganz außerordentliche Empfindlichkeit, mit der der Wert von L auf die geringsten Restglieder der Verzerrungen reagiert, die die Aufnahme von Sternfeldern auf Grund von Refraktion, Aberration und anderen Ursachen erfahren. Es mußte erst eine genaue Fehlertheorie des Versuches entwickelt werden, um hierfür volle Klarheit zu schaffen[2]).

Der Nachweis einer Lichtablenkung im Schwerefeld der Sonne wird erbracht, indem man eine Himmelsaufnahme des während einer totalen Sonnenfinsternis die Sonne umgebenden Sternfeldes vergleicht mit einer mit demselben Fernrohr gewonnenen Aufnahme des gleichen Sternfeldes, wenn dieses fern der Sonne am Nachthimmel steht. Um einen solchen Vergleich mit großer Genauigkeit durchführen zu können, ist es ratsam, eine der Nachtaufnahmen durch das Glas hindurch zu exponieren; diese liefert eine Aufnahme des Sternfeldes, die sich mit jeder

[1]) Später angestellte Versuche haben nichts zur weiteren Klärung des vorliegenden Problems beigetragen.

[2]) FINLAY-FREUNDLICH, E., u. W. LEDERMANN: Monthly Notices Roy. Astronom. Soc. **104**, 40 (1944).

Finsternisaufnahme Schicht auf Schicht und Stern auf Stern zur Deckung bringen läßt. Man vermißt dann in einem Meßapparat die kleinen noch verbliebenen Restabstände nach zwei Koordinaten: x und y. Jedes auf ein Sternpaar „i" bezügliche Wertepaar Δx_i und Δy_i führt auf eine Gleichung:

$$\Delta x_i = N_i + O \cdot y_i + S \cdot x_i + p\, x_i^2 + q\, x_i y_i + \\ + \mathrm{Refr}_x + \mathrm{Aberr}_x + \frac{L}{r_i} \cdot \frac{x_i}{r_i}$$

$$\Delta y_i = N_y - O \cdot x_i + S \cdot y_i + p\, x_i y_i + q \cdot y_i^2 + \\ + \mathrm{Refr}_y + \mathrm{Aberr}_y + \frac{L}{r_i} \cdot \frac{y_i}{r_i}$$

$i = 1, 2, \ldots, n$; n = Zahl der vermessenen Sterne.

Das letzte Glied in diesen Gleichungen trägt Rechnung der zu erwartenden Verlagerung der Sterne im Finsternisfeld auf Grund der vermuteten Lichtablenkung. Die vorangehenden Glieder treten bei jedem Vergleich zweier Himmelsaufnahmen auf. Denn zu den Zeiten beider Aufnahmen werden der Einfluß von Refraktion und Aberration auf die Sternpositionen im allgemeinen verschieden gewesen sein; es werden ferner die Brennweiten des Teleskops zu beiden Epochen nicht streng gleich gewesen sein, also auch nicht der Wert einer Bogenminute am Himmel in Millimetern auf den beiden Platten; dieser letztere Umstand bedingt das Erscheinen der Glieder mit der Skalenwertkorrektion: S. Die ersten zwei Glieder mit den Unbekannten N_x, N_y, O rühren daher, daß die Mittelpunkte der beiden, Schicht auf Schicht zur Deckung gebrachten Platten nicht genau zusammengefallen sein werden und überdies die x- und y-Richtungen in den Platten nicht genau einander parallel sein werden. Die kleinen Verlagerungen N_x, N_y ebenso wie der kleine Orientierungsfehler O können nur aus einer Ausgleichung der $2n$ Gleichungen ermittelt werden. Diese Unbekannten sind ohne Einfluß auf die relativen Positionen der Sterne und können mit jeder erforderlichen Genauigkeit ermittelt werden, wenn nur die Zahl n groß genug ist. Die Glieder mit den Koeffizienten p und q schließlich rühren davon her, daß die Platten in den Kassetten nicht streng senkrecht zu der optischen Achse des Fernrohrs gestanden haben werden; p und q sind die jeweiligen Unterschiede der Koordinaten des Fußpunktes der optischen Achse auf den Platten. Ersichtlich sind die verschiedenen bisher erwähnten Unbekannten durchaus nicht spezifisch für das vorliegende Problem.

Der Einfluß der Refraktion und Aberration kann im allgemeinen in Rechnung gezogen und braucht der Ausgleichung nicht zur Last gelegt zu werden, wenn die während der Expositionen herrschenden metereologische Daten bekannt sind. Ebenso besteht eine Möglichkeit, die Fußpunktswerte p und q instrumentell genau genug zu ermitteln; auch sie sollten womöglich nicht als Unbekannte in den Gleichungen belassen werden.

Die kritische Stelle jedoch, wo das Problem des Nachweises der Lichtablenkung sich scheidet von dem rein astronomischen Problem des Vergleiches zweier photographischer Himmelsaufnahmen, liegt bei der Entzerrung der Aufnahmen auf Grund eines verschiedenen Skalenwertes beider Platten, d.h. also die Berücksichtigung der Glieder: $S \cdot x_i$ und $S \cdot y_i$, zu denen im Falle einer Lichtablenkung noch die weitere Unbekannte L tritt.

Bei früheren Versuchen, den Wert von L zu bestimmen, war man gezwungen, sowohl L als auch die Skalenwertkorrektion S aus demselben Sternfeld abzuleiten. Wie wir zeigen werden, ist, wenn man nach dieser Methode vorgeht, eine genaue Bestimmung des Wertes von L nicht möglich. Man kann die Routine-Methode des Anschlusses zweier Himmelsaufnahmen nicht verwenden, denn die Ziele beider Aufgaben sind voneinander verschieden. Bei dem Vergleiche zweier Himmelsaufnahmen zur Ermittlung von Sternpositionen ist das Ziel nur eine befriedigende Darstellung der Sternörter; eine explizite Kenntnis der Plattenkonstanten, d.h. der Koeffizienten der Gleichungen, die diese beste Darstellung ermöglichen, ist ganz ohne Interesse.

Im Falle der Lichtablenkung lautet dagegen die Fragestellung: Wenn bei dem Vergleich einer *Finsternis*aufnahme mit einer Nachtaufnahme der Einfluß eines Skalenwert-Unterschiedes richtig in Rechnung gezogen worden ist, so bleibt noch eine zusätzliche Verzerrung beider Aufnahmen gegeneinander übrig, die den Charakter einer um die Sonne symmetrischen Dilatation des Finsternisfeldes hat. Diese fällt nach außen hin ab und muß, wenn hyperbolisch gegen die Sonne hin extrapoliert, auf den Wert $L = 1''.75$ führen. Es kommt hier also entscheidend auf den absoluten Betrag $1''.75$ an.

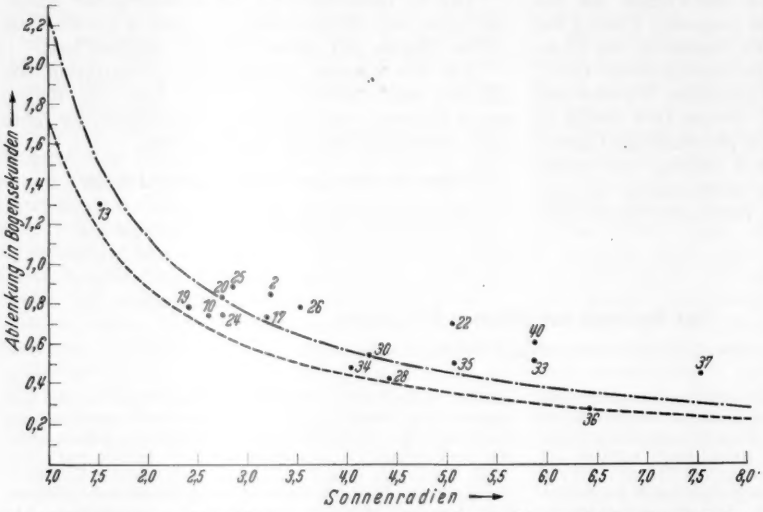


Fig. 1. Die gemessenen Lichtablenkungswerte für alle 18 Sterne. Die gestrichelte Hyperbel gibt den Verlauf der Lichtablenkung wieder, wie er von der Relativitätstheorie gefordert wird

Ließe sich die Entzerrung beider Platten hinsichtlich des Einflusses von S bewerkstelligen, ohne daß sie von irgendwelchem Einfluß auf die folgende Ermittlung von L wäre, so wäre dieser Weg gangbar, und die früheren Bestimmungen von L hätten größeres Gewicht. Diese Unabhängigkeit besteht aber nicht. Die relative Verzerrung der Sternfelder durch eine Skalenwertkorrektion bzw. durch eine Lichtablenkung erweisen sich als so eng aneinandergekoppelt, daß ihre gesicherte Ermittlung als die zweier Unbekannten derselben Ausgleichung nicht möglich ist. Diese Tatsache ist der Kernpunkt des vorliegenden Problems und bedarf einer gesonderten Betrachtung.

Es liegt in der Natur des Problems, daß auf einer Finsternisaufnahme die überwiegende Mehrzahl der Sterne, aus denen die Existenz einer Lichtablenkung erschlossen werden soll, in der äußeren Region der Platte zu finden sein wird; denn der zentrale Teil der Platte wird von der Sonne und der Korona eingenommen. Nur in seltenen Fällen werden ein oder zwei Sterne durch die Korona hindurch beobachtbar sein. Infolgedessen wird die erwartete Lichtablenkung nur an Sternen nachweisbar sein, die, drei bis vier Sonnenradien vom Sonnenmittelpunkt entfernt, Ablenkungsbeträge von höchstens $0''.5$ aufweisen; meistens sind es sogar merklich kleinere Beträge. Eine Skalenwertverschiedenheit beider Platten wird dahingegen in der äußeren Region der Platten zunehmend an Einfluß gewinnen, d.h. zunehmend große

Beiträge zu den Δx_i und Δy_i liefern. Wenn also die Ermittlung der beiden Unbekannten S und L derselben Ausgleichung überlassen wird, geht S als Unbekannte mit *großem natürlichen Gewicht* ein, L dagegen als Unbekannte mit *sehr kleinem natürlichem Gewicht*. Das ist eine unvermeidliche Schwierigkeit, welche dem Problem anhaftet.

Sei σ_0 der mittlere Fehler einer der gemessenen Differenzen Δx_i oder Δy_i — er wird sich etwa auf $\pm 0''.2$ bis $0''.3$ belaufen —, und definiert man das Gewicht w_0 als proportional $1/\sigma_0^2$, so resultiert als natürliches Gewicht der Bestimmung von L [siehe [1]), S. 43]:

$$\frac{w_L}{w_0} = n \cdot C \cdot \left(\frac{1}{h} - \frac{1}{a}\right).$$

Hier bedeutet n die Anzahl der vermessenen Sterne, C einen kompliziert zusammengesetzten, von der Symmetrie der Sternverteilung abhängenden Koeffizienten; ferner ist

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{r_i^2}; \qquad a = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} r_i^2;$$

r_i bezeichnet den Abstand des Sterns vom Sonnenmittelpunkt in Einheiten des Sonnenradius.

Der für die genaue Ermittlung von L kritische Faktor: $(1/h - 1/a)$ ist selbst bei dem Sternfeld von 1929, das einen Stern in nur 0,5 Radien Abstand vom Sonnenrand enthielt, nicht größer als 0,045. Obwohl fast 20 Sterne in Sonnennähe gemessen werden konnten, stieg infolgedessen das Gewicht von L nicht über den Wert 1, während das entsprechende Gewicht von S 100- bis 1000mal so groß war. Folglich wird bei einer Ausgleichung nach S *und* L die erstere von der relativen Dilatation der beiden Sternfelder so viel an sich reißen, als es kraft seines großen Gewichtes vermag. L wird aber dadurch der Gefahr ausgesetzt, zu klein zu resultieren. Schon aus diesem Grunde sollte man es zu vermeiden suchen, nach dieser Methode L zu bestimmen.

Daß diese Methode unbedingt vermieden werden *muß*, das erhellt aus der folgenden Feststellung. Da die Mehrzahl der für die Bestimmung von L zur Verfügung stehenden Sterne nahe dem Plattenrande, also relativ fern von der Sonne liegen, liegen sie außerhalb des Knies der Hyperbel, längs welcher L abfällt. Im Bereiche von vier bis zehn Sonnenradien Abstand unterscheidet sich der hyperbolische Abfall von dem linearen längs der Asymptote nur um $\pm 0''.04$; bei der erreichbaren Genauigkeit ist also der Unterschied zwischen hyperbolischem und linearem Abfall nicht nachweisbar. Werden also S und L als Unbekannte in der Gleichung belassen, so kommt das Gleichungssystem der Entartungstelle verschwindender Determinante kritisch nahe; denn S verläuft streng linear mit wachsendem Abstande von der Sonne, welche gewöhnlich dem Plattenmittelpunkt nahe liegen wird, während L bei der erreichbaren Genauigkeit ebenfalls quasi linear verläuft. Das heißt: das Gleichungssystem erlaubt nur die Summe $(S+L)$ zu ermitteln. Wie kritisch nahe das Problem dieser Entartung liegt, sei an folgendem konkreten Beispiel erläutert, das der Reduktion einer im Jahre 1929 mit dem Astrographen von 3,4 m Brennweite erhaltenen Aufnahme entlehnt ist.

Die Zahl der vermessenen Sterne betrug 30; ihr mittlerer Abstand von der Sonne war 6,7 Radien gleich $\simeq 100'$.

Nachdem eine Skalenwertkorrektion im Betrage von $0''.01506$ pro Bogenminute in Anrechnung gebracht worden war, lieferte eine folgende Ausgleichung für L den überraschend kleinen Wert: $L = 0''.77$. Als daraufhin eine weitere Ausgleichung durchgeführt wurde, nachdem eine nur anscheinend geringfügige Änderung der Skalenwertkorrektion vorgenommen worden war, nämlich $S = 0''.01250$ pro Minute, stieg der Wert von L auf $2''.45$, d.h. auf das Dreifache an. Nun wirkt sich die Herabsetzung der Skalenwertkorrektion von $0''.01506$ auf 0,01250, d.h. also um $0''.00256$ pro Bogenminute, im mittleren Abstand der Sterne von $100'$ als eine Verminderung der relativen Dilatation der Sternfelder um $0{,}00256 \times 100 = 0''.256$ aus. Diese Abnahme wird ausgeglichen durch eine Zunahme der Dilatation, nun aber als Auswirkung einer größeren Lichtablenkung interpretiert, im Betrage von $(2''.45 - 0''.77)/6{,}7 = 0''.251$. Es resultiert also in der Tat: $\delta(S+L) = 0''.005$, was praktisch gleich Null ist.

Die Annäherung an die Entartung hängt empfindlich von der Sternverteilung ab und ist nicht immer so ausgeprägt. Trotzdem besteht kein Zweifel, daß die Methode der Ermittlung von L durch die Auflösung von Gleichungen, welche S *und* L als Unbekannte enthalten, unzulässig ist, Es gilt:

Zur Ermittlung von L genügt nicht der Vergleich einer Finsternisaufnahme mit einer Nachtaufnahme; es müssen zusätzliche Beobachtungen angestellt werden, welche es gestatten, die Skalenwertkorrektion zwischen den zwei Beobachtungsepochen „Finsternis" bzw. „Nachtaufnahme" unabhängig von dem die verfinsterte Sonne umgebenden Sternfelde abzuleiten.

Ich möchte hervorheben, daß schon im Jahre 1914 mein erster Mitarbeiter in diesem Problem, Dr. W. ZURHELLEN, der kurz zuvor mit seiner Dissertation „Darlegung und Kritik der zur Reduktion photographischer Himmelsaufnahmen aufgestellten Formeln und Methoden" (Bonn 1904) hervorgetreten war, mit Nachdruck diesen Standpunkt vertreten hat. Er hat dadurch ein bleibendes Verdienst an der Weiterentwicklung dieses Problems erworben.

Zwei Möglichkeiten bieten sich, solche Zusatzbeobachtungen zur Ermittlung der Skalenwertänderung in der Zwischenzeit von der Finsternis bis zu der Epoche der Nachtaufnahme durchzuführen. Man kann, nachdem eine Platte dem die verfinsterte Sonne umgebenden Sternfeld ausgesetzt worden ist, das Fernrohr auf ein zweites der Sonne genügend fernes zweites Sternfeld richten und die Platte zum zweiten Male exponieren; entsprechend wird bei den Nachtaufnahmen verfahren. Das wegen seines großen Abstandes von der Sonne von keiner Lichtablenkung beeinflußte Vergleichs-Sternfeld dient nur zur Ermittlung der Skalenwertkorrektion zu den Epochen der Beobachtungen. Eine wichtige Voraussetzung ist allerdings, daß sich während des Schwenkens des Fernrohrs nicht die geringste Änderung des Abstandes der photographischen Schicht von der Fernrohr-Optik ereignet.

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, unmittelbar vor bzw. nach dem Eintreten der Totalität, mit Hilfe eines thermisch isolierten Kollimatorrohrs auf jede Platte ein feines Gitter aufzuphotographieren. Der differentielle Vergleich genügend vieler Gitterpunkte auf den Finsternis- und Nachtaufnahmen liefert die Skalenwertkorrektion S, nach deren Berücksichtigung die Gleichungen nach der Lichtablenkung L aufgelöst werden.

Hinsichtlich der Anwendung dieser beiden Methoden muß erst festgestellt werden, mit welcher Genauigkeit der Wert von S ermittelt werden muß. Aus der oben erwähnten Theorie des ganzen Versuches ergibt sich, daß die enge Kopplung zwischen S und L, welche die Quelle aller Schwierigkeiten ist, sich durch die Formel darstellen läßt:

$$\delta L = -h \cdot C' \cdot \delta S;$$

sie besagt: ein Fehler δS in der Bestimmung der Skalenwertkorrektion S wirkt sich auf die Bestimmung von L mit dem um den Faktor $h \cdot C'$ vergrößerten Betrage $h \cdot C' \cdot \delta S$ aus. h ist das oben definierte harmonische Mittel der r_i^2, C' ist wieder ein von der Sternverteilung abhängender Faktor, welcher in ungünstigen Fällen das Gewicht der Bestimmung von L sehr beträchtlich herabsetzen kann. — Bei dem Sternfeld 1929 war z.B. $h = 10{,}3$; infolge der Unsymmetrie des Sternfeldes wurde das Gewicht der Bestimmung von L von dem möglichen Werte: 1,75 auf den Betrag 1,35 herabgedrückt. — Es werde jedoch fürs erste der Einfluß einer Unsymmetrie in der Sternverteilung außer acht gelassen; dann lehrt die letzte Gleichung, daß ein Fehler in der Bestimmung von S sich verzehnfacht — da $h = 10{,}3$ — in der Bestimmung von L auswirkt.

Stellen wir nun die Forderung, es solle der mittlere Fehler in der Bestimmung von L den Betrag $\pm 0''.10$ nicht überschreiten, denn nur dann können wir mit Sicherheit entscheiden, ob L den von der Theorie vorausgesagten Wert $1''.75$ hat oder, wie die Beobachtungen vermuten lassen, einen Wert nahe zu $2''.2$, so muß die Genauigkeit, mit welcher S zu ermitteln ist, so groß sein, daß $h \cdot R_0 \cdot \delta S = 0''.1$ ist; die Multiplikation mit dem Sonnenradius $R_0 \cong 10^{8''}$ trägt dem Umstande Rechnung,

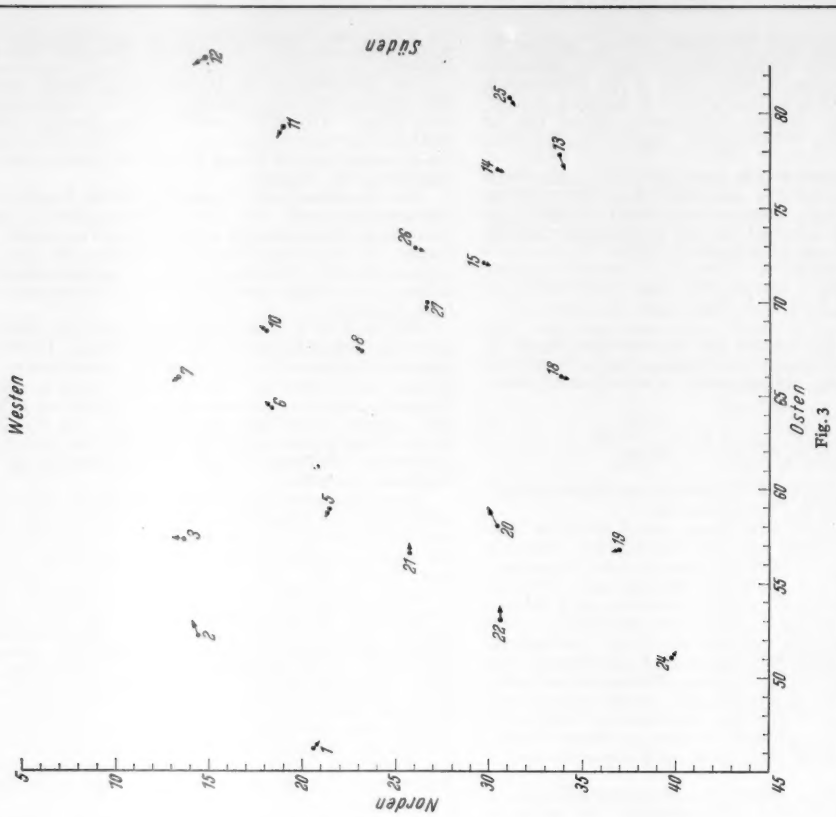


Fig. 3

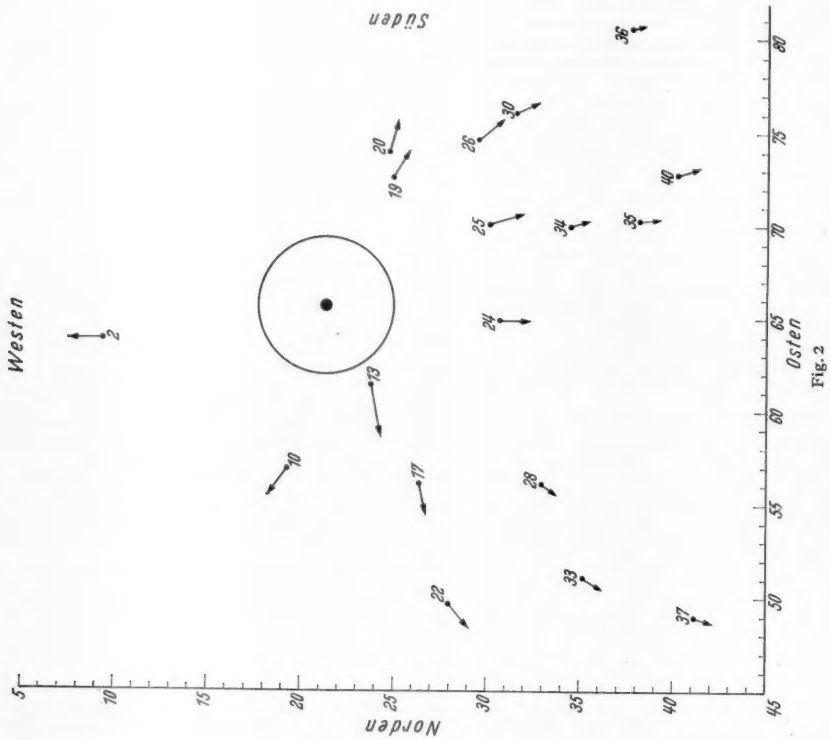


Fig. 2

Fig. 2. Beobachtete Lichtablenkungswerte im Finsternisfeld. Mittel aus vier Platten. Die größte, bei Stern Nr. 13 gemessene Ablenkung beläuft sich auf 1",3

Fig. 3. Ergebnis des Nullexperimentes. Die miteinander verglichenen sonnenfernen Sternfelder sind einander so weitgehend kongruent, daß die verbliebenen Beobachtungsfehler, als Pfeile in gleichem Maßstab aufgetragen wie die beobachteten Lichtablenkungswerte in Fig. 2, zu klein werden, um ein deutliches Bild zu geben. Die Länge der Pfeile überschreitet im Mittel nicht 0",13, während der beobachtete Wert der Lichtablenkung bei dem Stern Nr. 13 (vgl. Fig. 2) das Zehnfache dieses Wertes erreicht

daß der Wert der Lichtablenkung L in Sonnenradien-Abständen angegeben wird.

$$\delta S = \delta f/f = 0{,}1/(10{,}3 \cdot R_0) \approx 0{,}1/10^4 \approx 10^{-5}.$$

Die Unsicherheit in der Bestimmung von S, interpretiert als Fehler in der Bestimmung der Fokallänge d.h. $\delta S = \delta f/f$, darf also nicht mehr als ein Hunderttausendstel der Brennweite betragen; d.h., im Falle der Horizontal-Kamera von 8,5 m Brennweite, $\delta f \simeq 0{,}1$ mm.

In dem oben behandelten Falle, bei welchem eine Verringerung von S von 0',01506 pro Bogenminute auf 0",01250 auftrat, was einer Änderung: $\delta f/f = 1/23000$ entspricht, hatte sich offenbar infolge des Schwenkens des Fernrohres in eine andere Lage relativ zum Erdfelde der Abstand der 45×45 cm großen Platte in der Kassette von der Linse um 1/23000 der Brennweite $f = 3400$ mm verändert. Diese geringfügige Änderung der Brennweite um 1/7 mm vergrößerte den Wert von L = von 0",77 auf 2",45. Es muß also, und dies ist das wesentliche Ergebnis der vorangehenden Betrachtungen, die Skalenwertkorrektion S durch unabhängige Beobachtungen mit der *allergrößten erreichbaren* Genauigkeit ermittelt werden. Die geforderte Genauigkeit läßt sich erzielen. Bei der Verwendung des Kollimatorrohres im Jahre 1929 lieferte die Vermessung von etwa 100 Gitterpunkten die Skalenwertkorrektion S mit einer Genauigkeit von $\pm 7 \cdot 10^{-6}$, d.h. also mit ausreichender Genauigkeit. Andrerseits weist Herr KÖNIG[1]) darauf hin, daß mit einem Sternfeld von 25 Sternen in einem quadratischen Felde von $2\frac{1}{4}°$ Seitenlänge sich die Skalenwertkorrektion mit der geforderten Genauigkeit von $\pm 10^{-5}$ bestimmen lasse.

Es ist also die genaue Ermittlung des Wertes der Lichtablenkung zwar ein sehr schwieriges, aber durchaus nicht ein unlösbares Problem. Mit der großen Horizontal-Doppelkamera, welche schon im Jahre 1929 zur Anwendung kam, sollte das Ziel erreichbar sein. Die Apparatur kann in einigen nicht unwesentlichen Punkten noch verbessert werden. 1. Es ist der die beiden horizontalen Kameras von 8,5 m Brennweite speisende Coelostat schon mit einem Quarzspiegel ausgerüstet worden. Die öfters als bedenklich empfundene Benutzung eines Coelostaten findet seine Rechtfertigung in dem Umstande, daß bei den horizontal vorgelagerten Fernrohren eine Schwenkung der Fernrohre in Azimut den Abstand der senkrecht stehenden Platten von der Optik nicht beeinflussen kann; bei einer parallaktischen Montierung besteht dafür keine Garantie, wie das oben diskutierte Beispiel lehrt. Überdies geben horizontal gelagerte Fernrohre die Möglichkeit, große Brennweiten zu wählen und damit die Helligkeit des Himmelshintergrundes herabzusetzen. Die im Jahre 1929 mit den Kameras von 8,5 m Brennweite aufgenommenen Platten zeigten doppelt so viele Sterne in Sonnennähe wie die mit dem Astrographen gleicher Öffnung, aber nur 3,4 m Länge gewonnenen Platten.

2. Die sicher gelagerten Kameras erlauben, stabile Kassetten mit Dreipunktauflage der Platten vorzusehen und außerdem die Fußpunkte p und q der optischen Achse mit Hilfe eines Justierfernrohres genau zu bestimmen, so daß die Ausgleichung nicht mit den Unbekannten p und q belastet zu werden braucht.

3. Schließlich bietet die Verbindung von Coelostat und horizontaler Kamera die Möglichkeit, mit einer zweiten Zwillingskamera während der Finsternis ein *Nullexperiment* durchzuführen, d.h. gleichzeitig ein Kontrollfeld fern der Sonne aufzunehmen und diese Kontrollplatten nach der gleichen Methode wie die Finsternisaufnahmen zu bearbeiten. Das Nullexperiment prüft also die Brauchbarkeit der Reduktionsmethode und sollte außerdem, da die Beobachtungen, innerhalb des Schattenkegels des Mondes angestellt, zu anomalen Erscheinungen Veranlassung geben könnten, solche ans Licht bringen.

De facto lieferte bei dem Versuch im Jahre 1929 das Nullexperiment nichts Derartiges. Nachdem mit Hilfe der aus dem Gittervergleich gewonnenen Skalenwertkorrektion die beiden Platten — Kontrollfeld während der Totalität und dasselbe Kontrollfeld am Nachthimmel — entzerrt worden waren, erwiesen sich beide Sternfelder als kongruent. Die Restglieder hatten den Charakter von Beobachtungsfehlern und überstiegen ihrem absoluten Werte nach im Mittel nicht den Betrag von 0",15.

Wäre der bei allen Sternen des Finsternisfeldes festgestellte *Überschuß* der Lichtablenkung über den vorausgesagten theoretischen Betrag die Folge eines bei Sonnenfinsternisbeobachtungen einsetzenden anomalen Effektes, so hätte dieser auch bei dem Nullexperiment zu Tage treten sollen (Fig. 2 und 3).

[1]) KÖNIG, A.: Z. Astrophysik 42, 88 (1959).

Eingegangen am 12. Dezember 1959

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Photoelektrische Eigenschaften anodisch erzeugter Titan- und Nioboxydschichten

In länger zurückliegenden Untersuchungen fanden LIFSCHITZ und REGGIANI[1]) sowie ROSENTHAL[2]), BÄR[3]) und WALKENHORST[4]) Photoeffekt und Photoleitung bei anodisch oxydierten Aluminium- und Tantalelektroden. Später bestätigte YOUNG[5]) diese Phänomene. In jüngster Zeit beschrieben VAN GEEL, PISTORIUS und WINKEL[6]) photoelektrische Messungen an Tantal- und Aluminiumoxydschichten und gaben deren zwanglose Deutung.

Die nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen haben die lichtelektrischen Eigenschaften von Titan- und Nioboxyd zum Gegenstand, erstrecken sich aber zum Teil auch auf Tantaloxyd. Alle gemessenen Oxydschichten wurden durch anodische Oxydation der betreffenden Metallflächen in wäßrigem Elektrolyten (Borsäure-Natriumtetraborat) erzeugt. Die oxydierten Elektroden wurden dann in wäßrigem Elektrolyten mit UV-Licht unterschiedlicher Intensität bestrahlt, wobei sich als bemerkenswertes Ergebnis die in der Tabelle aufgeführten Photospannungen ergaben. Meßinstrument war ein elektronisches Voltmeter mit sehr hohem Eingangswiderstand.

Photospannung und Polarität wurden an Oxydschichten verschiedener Dicke ermittelt, die im Bereich 3 V bis 123 V in Schritten zu 20 V anodisch aufoxydiert waren. Die oxydierten Elektroden bildeten hierbei immer den negativen Pol eines Photoelementes. Die maximalen Photospannungen sind bei allen drei Oxyden weitgehend unabhängig von der Bestrahlungsstärke ($> J_0$) und ändern sich wenig mit der Schichtdicke. Steigende Intensität des Lichtes verringert

Tabelle

Oxyd des Metalls	Maximale Photospannung (V)	Bemerkungen
Titan	0,50	Quecksilberniederdruckbrenner
Niob	0,62	Elektrolyttemperatur 27° C
Tantal	1,03 (1,05)*)	Formierspannung 23 V

*) Nach VAN GEEL et al.[6]).

jedoch die Einstellträgheit der Photospannung. Diese Einstellträgheit ist eine Funktion der Oxydschichtdicke und damit letztlich der Lichtabsorption. Dunkel- und Photoströme bei verschiedener Gleichspannung der Oxydphotozellen wurden ebenfalls bestimmt und befinden sich in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen VAN GEELS und seiner Mitarbeiter[6]), worüber noch an anderer Stelle berichtet wird.

Folgt man der Modellvorstellung VAN GEELS, dann gibt die maximale Photospannung unmittelbar die Potentialdifferenz $U_{max} = \Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ für den Übergang von Elektronen im System Elektrolyt/Oxydschicht/Metall an. Ist φ_1 die Übergangsarbeit vom Elektrolyten in die Oxydschicht und φ_2 diejenige vom Metall (z.B. Titan) in das Oxyd, dann baut sich bei Einstrahlung genügend kurzwelligen Lichtes eine Photospannung auf, indem aus dem Valenzband des Oxyds Elektronen in das Leitfähigkeitsband befördert und dort zum Metall hin bewegt werden. Die auffällig niedrigere maximale Photospannung des Titanoxyds weist auf eine andere „Dotierung" des Oxyds mit Titan hin, als es bei dem System Tantaloxyd-Tantal der Fall ist.

Eine eingehende quantitative Diskussion der experimentellen Ergebnisse wird — wie schon erwähnt — an anderer Stelle gegeben.

Standard Elektrik Lorenz AG, Bauelementewerk SAF, Nürnberg

J. RUPPRECHT

Eingegangen am 24. Dezember 1959

[1]) LIFSCHITZ, J., u. M. REGGIANI: Z. physik. Chem., Abt. A **155**, 431 (1931). — [2]) ROSENTHAL, G.: Z. Physik **99**, 607 (1936). — [3]) BÄR, W.: Z. Physik **115**, 658 (1940). — [4]) WALKENHORST, W.: Z. techn. Phys. **22**, 14 (1941). — [5]) YOUNG, L.: Trans. Faraday Soc. **50**, 164 (1954). — [6]) GEEL, W. CH. VAN, C.A. PISTORIUS u. P. WINKEL: Philips Res. Repts. **13**, 265 (1958).

Zur Erniedrigung der Curie-Temperatur superparamagnetischer Nickel-Kristallite

Zur physikalischen Charakterisierung von Katalysatoreigenschaften wird eine Modelluntersuchung an feinverteiltem Nickel in Silicagelmatrix kritisch genug durchgeführt, um gleichzeitig zur Entscheidung der Frage beizutragen, wieweit der Formalismus für magnetisches Einzeldomänen-Verhalten[1]) durch die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Domänengröße ergänzt werden muß. Die zweidimensionale Spinwellennäherung[2]), obwohl experimentell bestätigt[3]), ist dreidimensional für Legierungsausscheidungen und für hochdisperses Katalysatormaterial schlecht anwendbar; zudem zeigen Cobalteinzeldomänen[4]) einen andersartig interpretierbaren spontanen Magnetisierungsverlauf.

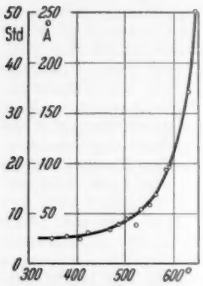


Fig. 1. Curie-Temperaturen von Nickelkatalysatoren, gemessen in Abhängigkeit von der Teilchengröße. Abszisse: Temperatur. Ordinate: linke Zahlen Sinterzeit (in Std) bei 438° C für entgasten, red. UOP-Katalysator; rechte Zahlen Teilchendurchmesser in Å aus Röntgenreflexlinienverbreiterung. Die senkrechte Gerade am rechten Bildrand entspricht der Curie-Temperatur für kompaktes Ni

Wir führen daher, um feinverteiltes Nickel zu erhalten, folgende Präparationen durch: das im Silicagel gefällte Nickelnitrat[5]) kann bei 400° C im Wasserstoffstrom zu metallischem Nickel reduziert werden, und bei erhöhter Temperatur werden Nickelteilchen in Zellen größerer Koordinationszahl zusammenwachsen. Die entgasten Proben werden im Hochvakuum gesintert und im evakuierten Röhrchen vermessen, so daß wir konstante Teilchengrößen zwischen $4 \cdot 10^3$ und $8 \cdot 10^6$ Ni-Atomen pro Domäne erhalten. Die Annahme einer dominierenden Teilchengröße nach der Reduktion in Abhängigkeit von den Sinterbedingungen bestätigt sich durch Vergleich mit der Linienverbreiterung bei Röntgenbeugung; wir zeigen in Fig. 1 derart gemessene Größenordnungen unserer

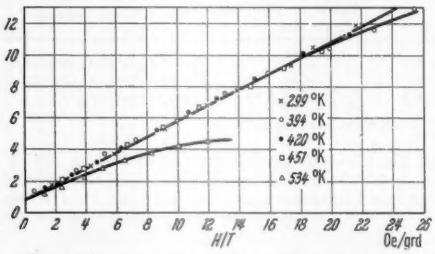


Fig. 2. Überlagerung der Magnetisierung in schwachem Feld bei verschiedenen Temperaturen. Abszisse: H/T (Oe/°). Ordinate: Magnetisierung M innerhalb 3 CGS-Einheiten

Nickelteilchen als Ordinate und tragen sie gegen die entsprechenden Curie-Temperaturen auf, die wir bei kleiner Feldstärke (< 2000 Gauß) im inhomogenen Feld einer magnetischen Waage als unstetige Magnetisierungsänderung bei nachfolgender Konstanz in geringer Temperaturhysterese beobachten. Asymptotische Annäherung an den Wert der Curie-Temperatur des massiven Nickels zeigen Teilchen mit Durchmessern oberhalb 50 Å, während kleinere magnetische Einheiten beträchtliche Erniedrigung und manchmal überhaupt keine definierte Übergangstemperatur aufweisen. Es ist wichtig, Volumenverteilungen mit ausgesprochenen Maxima gleicher Domänengröße herzustellen, da mit zunehmender Substanzmenge eine einzige vorherrschende Partikelgröße von kleinerer Curie-Temperatur weniger wahrscheinlich wird und da sich niedrigere, latente Curie-Temperaturen in Gegenwart zu großer Domänen der integrierenden Beobachtung entziehen.

Die nach verschiedenen Sinterzeiten gemessenen Anfangssuszeptibilitäten zeigen unstetigen Übergang zu paramagnetischem Verhalten im kritischen Temperaturbereich.

Atomarer Paramagnetismus, verbunden mit extrem hohem Gesamtmoment, sowie volle Überlagerung der Magnetisierung, aufgetragen gegen H/T (Fig. 2), sind aber die experimentellen Kriterien, daß sich unsere Katalysatoren auch exakt superparamagnetisch verhalten und den Formeln zur Teilchengrößenbestimmung gehorchen[6]).

Mit diesem experimentellen Beweis der Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Teilchengröße bei Nickel unterhalb der normalen Domänengröße sind die theoretischen Grundlagen der Einzeldomänentheorie voll auf ferromagnetische hochdisperse Katalysatoren übertragbar, da nahezu quantitative Repräsentation der berechneten Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Koordinationszahl experimentell verwirklicht wurde. Auf dieser Grundlage kann ein strengeres Katalysatormodell ausgearbeitet werden.

Die Diskussionen in der Arbeitsgruppe bei Prof. Dr. P. W. SELWOOD führten zu dieser Arbeit.

Evanston/Ill., Northwestern University

DIETRICH SCHULTZE

Eingegangen am 9. Dezember 1959

[1]) BEAN, C.P., u. J.D. LIVINGSTONE: J. Appl. Physics **30**, 4, 120 S (1959). — [2]) KLEIN, M.J., u. R.S. SMITH: Physic. Rev. **81**, 3, 378 (1951). — [3]) CRITTENDEN, E.C., u. R.W. HOFFMAN: Rev. Mod. Physics **25**, 1, 310 (1953). — [4]) CAHN, J.W. sowie A. KNAPPWOST s. [1]). — [5]) SELWOOD, P.W., S. ADLER u. T.R. PHILLIPS: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1462 (1955). — [6]) BECKER, J.J.: Trans. Amer. Inst. Met. Engr. **209**, 59 (1957), sowie J.W. CAHN ibid.

Lösungsspektralanalyse mit zwei rotierenden Elektroden

Die Lösungsspektralanalyse wurde in ihrer Anwendung bei den bisher gebräuchlichen Methoden sowohl durch den hohen mittleren Fehler als auch durch die Umständlichkeit der Verfahren behindert. In der Veröffentlichung[1]) wurden die Nachteile der bisherigen Verfahren eingehend dargelegt und ein neuer Weg gezeigt, wie durch zwangsläufige kreisende Führung der Entladung und Aufsprühung auf *eine* Elektrodenfläche genauere Analysenergebnisse zu erzielen waren. Bei dieser Anordnung treten jedoch Schwierigkeiten bei der Messung der Lichtemission im nachgeordneten optischen System auf wegen des starken Pendelns der Entladung quer zur optischen Achse. Eine wesentliche Verbesserung, unter Beibehaltung des Prinzips der Anregung von aufgesprühten Substanzteilen, läßt sich folgendermaßen erzielen:

Fig. 1. Fahrdiagramm von Cd der Linie 2288 Å, aufgenommen mit dem RSV-Lichtelektrometer und Enographen. Anregung: FF 20, 12000 V, 6000 pF, 0 mH. *Abszisse:* Zeit. (Der Abstand zwischen zwei senkrechten Geraden entspricht einer Zeitdifferenz von 1 min.) *Ordinate:* Relative Intensität. Kurve *a* Untergrund, *b* bei Einsprühen

Zwei Elektroden werden in gleicher Höhe im stumpfen Winkel zueinander angeordnet. *Beide* Elektroden rotieren jeweils um ihre eigene Längsachse. Die Entladung findet an einem fixierten Ort in horizontaler Richtung zwischen ihnen statt. Der Substanznebel wird durch eine darunter angeordnete flache Düse *gleichzeitig* auf Flächenteile beider Elektrodenkappen gesprüht, die in ihrer jeweiligen momentanen Lage nicht von der Entladung berührt werden. Dadurch ist eine ungestörte Substanzablagerung möglich. Die Anregungsempfindlichkeit wird durch die Vergrößerung der dem Abfunkvorgang zur Verfügung stehenden Fläche erzielt, was durch die Rotation der Elektroden bewirkt wird.

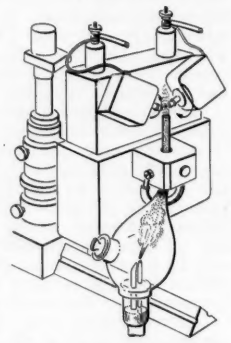


Fig. 2. Schematische Darstellung der Funkenstrecke

Bei der Lösungsspektralanalyse werden die Elektrodenenden vorteilhaft mit Metallkappen bedeckt. In einer solchen Funkenstreckenanordnung lassen sich in gleicher Weise jedoch auch feste Elektroden günstig abfunken. Durch die Rotation derselben ergibt sich auch hier eine Verbesserung der Anregungsbedingungen[2]). Eine Testung des Verfahrens im Zentralinstitut für Gießereitechnik bestätigte, daß eine wesentlich höhere Empfindlichkeit bei gleich guter Reproduzierbarkeit wie bei der einfach rotierenden Funkenstrecke vorliegt (Fig. 1).

Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung der neuen Anordnung, bei der die Einsprühung auf pneumatischem oder elektrostatischem Wege erfolgen kann.

Die Verwendung von billigen Elektrodenkappen macht die Lösungsspektralanalyse zu einem wirtschaftlich sehr günstigen Verfahren.

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Ernährung, Potsdam-Rehbrücke
W. GUTTMANN

Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut für Gerätebau, Berlin
H. BECKER

Zentralinstitut für Gießereitechnik, Leipzig
G. MÜLLER-URI

Eingegangen am 7. Dezember 1959

[1]) GUTTMANN, W., u. H. BECKER: Chem. Techn. 13, 77 (1960). — [2]) VOINOWITSCH, I., G. DEBRAS-GUEDON u. E. VILNAT: Vortrag auf dem VIII. CSI 1959 in Luzern.

Die Hyperfeinstrukturaufspaltung des $^2S_{1/2}$- Grundzustandes und das magnetische Kerndipolmoment von Au^{197}

Mit der an anderer Stelle beschriebenen magnetischen Atomstrahl-Resonanzapparatur[1]) wurde die Hyperfeinstrukturaufspaltung des Grundzustandes $6s\,^2S_{1/2}$ des Au^{197} (Kerndrehimpulsquantenzahl $I=\frac{3}{2}$) erneut[2]) untersucht. Zwischen den Hyperfeinstrukturniveaus $F=2$ und 1 wurden Hochfrequenzübergänge induziert, die der Auswahlregel $\Delta F=\pm 1$; $\Delta m_F=\pm 1$ genügten. Aus drei verschiedenen, bei kleinen Magnetfeldern gemessenen Übergängen ergibt sich die Hyperfeinstrukturaufspaltung zu:

$$\Delta\nu(^2S_{1/2}) = (6099{,}309 \pm 0{,}010)\ \text{MHz}.$$

Das magnetische Kerndipolmoment μ_I des Au^{197}-Kernes konnte durch Messung der Übergänge $(F=2;\ m_F=0) \rightleftharpoons (1;-1)$ und $(2;-1) \rightleftharpoons (1;0)$ direkt bestimmt werden. Diese beiden Übergänge unterscheiden sich nur durch die Wechselwirkung zwischen dem Kernmagneten und dem äußeren Magnetfeld H; die Differenz $\delta\nu$ der beiden Übergangsfrequenzen beträgt $\delta\nu = 2\cdot\mu_I\cdot H/I\cdot h$. Um möglichst kleine Linienbreiten zu erzielen, wurden die beiden Übergänge in einem Magnetfeld von etwa 600 Gauß gemessen, da bei dieser Feldstärke die Frequenzen der Übergänge nahezu unabhängig vom äußeren Magnetfeld sind. Die dazugehörigen Frequenzen lagen bei 5900 MHz. Als Mittelwert aus allen Messungen ergibt sich:

$$\mu_I(Au^{197}) = +\,(0{,}1431 \pm 0{,}0014)\,\mu_K.$$

Das positive Vorzeichen des magnetischen Kerndipolmomentes wurde aus früheren optischen Messungen übernommen[3]).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und der Heidelberger Akademie der Wissenschaften danken wir für ihre Unterstützung.

I. Physikalisches Institut der Universität, Heidelberg
G. FRICKE*), S. PENSELIN und E. RECKNAGEL

Eingegangen am 29. Dezember 1959

*) Jetzt Institut für Technische Kernphysik der Technischen Hochschule Darmstadt; z. Z.: High-Energy Physics Lab., Stanford University, Standford, California.

[1]) EHRENSTEIN, D. v., G. FRICKE u. P. PIETSCH: Z. Physik 156, 411 (1959). — [2]) WESSEL, G., u. H. LEW: Physic. Rev. 92, 641 (1953). — [3]) KELLY, F.M.: Proc. Physic. Soc. A 65, 250 (1952).

Die Isotopieverschiebung zwischen den stabilen Sr-Isotopen und dem Isotop Sr^{90} und der Sprung im Kernvolumeneffekt bei der Neutronenzahl 50

Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß der in den Atomspektren der schwereren Elemente beobachtete Kernvolumeneffekt (K.V.E.) der Isotopieverschiebung (Is.V.) bei den Neutronenzahlen $N=82$ und $N=126$ von kleinen Werten auf große Werte springt[1]). Das bisher bei der Neutronenzahl $N=50$ vorliegende experimentelle Material deutete auf eine ähnliche Unstetigkeit in der Größe des K.V.E. hin, die jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, da noch keine Messung der relativen Isotopenlage eines Elementes vorlag, bei der die Neutronenzahlen der untersuchten Isotope von $N<50$ bis $N>50$ variierten. Eine solche Messung an den Isotopen *eines* Elementes ist zur einwandfreien Feststellung einer Unstetigkeit im K.V.E. bei $N=50$ aus folgendem Grund unerläßlich: Bei den mittelschweren Elementen kann der massenabhängige Effekt der Is.V. von der gleichen Größe wie der K.V.E. der Is.V. sein. Da sich die massenabhängige Is.V. wegen des Kopplungseffekts der Elektronen[2]) nicht sicher berechnen läßt, ist im Bereich der mittelschweren Elemente die Auswertung der den K.V.E. beschreibenden experimentellen Is.V.-Konstante βC_{exp}[1]),[2]) mit erheblichen Unsicherheiten verknüpft. Deshalb ist es nicht möglich, durch Vergleich der bisher bekannten Absolutwerte von Is.V.-Konstanten *verschiedener* Elemente in der Umgebung von $N=50$ mit Sicherheit auf einen Sprung des K.V.E. bei $N=50$ zu schließen.

Die zum Nachweis einer Unstetigkeit im K.V.E. notwendige Messung der relativen Isotopenlage eines Elements läßt sich am Strontium durchführen, das stabile Isotope mit $N\leqq 50$ und ein langlebiges radioaktives Isotop (Sr^{90}) mit $N=52$ besitzt. Wir haben deshalb die Is.V. der Sr-Isotope 84, 86, 88 und 90 mit einem photoelektrischen registrierenden Fabry-Perot-Spektrometer untersucht. Die stabilen Isotope lagen als angereicherte Isotope aus Oak Ridge vor, das Sr^{90} wurde als wäßrige Lösung von $Sr(NO_3)_2$ aus Amersham bezogen. Als Lichtquellen dienten Hohlkathoden, die im Falle des Sr^{90} nur etwa 1 µg Substanz enthielten. Das Licht zweier Hohlkathoden, die mit je einem der Isotope beschickt waren, wurde abwechselnd auf das Spektrometer gegeben, so daß die Komponenten der beiden Isotope alternierend registriert wurden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei den angegebenen Werten ist die bekannte Beimischung anderer Sr-Isotope in den verwandten Präparaten bereits berücksichtigt. Wie Tabelle 1 zeigt, wird zwischen

Tabelle 1. *Isotopieverschiebung in den untersuchten Sr-Linien.* Es ist der dreifache mittlere quadratische Fehler angegeben. Positive Is.V. bedeutet, daß das schwerere Isotop nach größeren Wellenzahlen verschoben ist

Wellenlänge [Å]	Übergang	Verschiebung (in 10^{-3} cm^{-1}) zwischen den Isotopen		
		84—86	86—88	88—90
4607	$5s^2\,^1S_0 - 5s\,5p\,^1P_1$	$+4{,}4 \pm 0{,}5$	$+4{,}2 \pm 0{,}2$	$-7{,}6 \pm 0{,}6$
4216	$5s\,^2S_{1/2} - 5p\,^2P_{1/2}$	$+6{,}7 \pm 0{,}6$	$+5{,}9 \pm 0{,}4$	$-11{,}8 \pm 1{,}0$
4078	$5s\,^2S_{1/2} - 5p\,^2P_{3/2}$	$+6{,}6 \pm 0{,}5$	$+5{,}6 \pm 0{,}3$	$-11{,}1 \pm 1{,}4$

den stabilen Sr-Isotopen 84, 86 und 88 ($N=46$, 48 und 50) eine Is.V. im Sinne des massenabhängigen Effekts beobachtet. [Die Is.V. dieser Isotope wurde bereits von HUGHES[3]) an 15 Linien photographisch untersucht. Seine allerdings mit etwas größeren Fehlergrenzen behafteten Messungen an den Sr I- und Sr II-Resonanzlinien stimmen mit unseren Ergebnissen gut überein.] Die Is.V. zwischen den Isotopen 88 und 90 ($N=50$ und 52) hat im Gegensatz zu der Is.V. der Isotope mit $N\leqq 50$ das Vorzeichen des K.V.E. Da man für die Is.V. 88—90 einen nur um den Faktor 0,96 kleineren massenabhängigen Effekt erwarten muß als für den Abstand 86—88, folgt eindeutig ein Sprung des K.V.E. bei $N=50$ von kleinen Werten auf große Werte.

Um aus den gemessenen Is.V. den K.V.E. auszuwerten, muß man den massenabhängigen Effekt ermitteln. Dieser läßt sich durch Vergleich mit den in s-p-Übergängen alkaliähnlicher Spektren leichter Elemente gemessenen Is.V. für die beiden Resonanzlinien des Sr II λ 4216 Å und λ 4078 Å zu $(7\pm 2)\cdot 10^{-3}$ cm^{-1} abschätzen (Massenzahldifferenz $\delta A=2$). Damit ergeben sich für den K.V.E. in den Übergängen $5s-5p$ des Sr II die in Tabelle 2 aufgeführten Werte. Ähnlich wurden die dort ebenfalls angegebenen Werte für die Sr I-Resonanzlinie gewonnen. Das Verhältnis der K.V.E. der Übergänge s^2-sp und $s-p$ (12,6/18,4 = 0,7) stimmt in befriedigender Weise mit dem an analogen Übergängen schwererer Elemente beobachteten Verhältnis überein. Tabelle 3 gibt einen Vergleich der Sprünge des K.V.E. bei N = 50, 82 und 126 an Hand der Verhältnisse $\beta C_{exp}/C_{th}$[1]),[2]), die für die Sr-Isotope aus den Angaben in Tabelle 2 berechnet wurden.

Tabelle 2. *Kernvolumeneffekt (in 10^{-3} cm^{-1}) in den untersuchten Sr-Übergängen*

A	84–86	86–88	88–90
N	46–48	48–50	50–52
$5s-5p$	$-1{,}5 \pm 1{,}5$	$-1{,}5 \pm 1{,}5$	$-18{,}4 \pm 3{,}0$
$5s^2-5s\,5p$	$-1{,}0 \pm 1{,}0$	$-1{,}0 \pm 1{,}0$	$-12{,}6 \pm 2{,}6$

Tabelle 3. *Vergleich der Sprünge im Kernvolumeneffekt bei N = 50 82 und 126*

$\beta C_{exp}/C_{th}$ ist das Verhältnis von beobachtetem K.V.E. zu dem für die homogen geladene Kernkugel berechneten K.V.E. (Kernradius $R = r_0 \cdot A^{1/3}$, $r_0 = 1{,}20 \cdot 10^{-13}$ cm).

Element	A	N	$\beta C_{exp}/C_{th}$
Sr	84–86	46–48	$<0{,}2_5$
	86–88	48–50	$<0{,}2_5$
	88–90	50–52	1,5
Ce	136–138	78–80	<0,05
	138–140	80–82	<0,05
	140–142	82–84	1,30
Pb	204–206	122–124	0,54
	206–208	124–126	0,60
	208–210	126–128	1,05

Nach Abschluß der Messungen, deren vorläufige Resultate hier mitgeteilt wurden, wird eine ausführliche Publikation in der Zeitschrift für Physik folgen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für die Bereitstellung der Apparate zur Durchführung dieser Untersuchung danken.

I. Physikalisches Institut der Universität, Heidelberg

KLAUS HEILIG und ANDREAS STEUDEL

Eingegangen am 22. Januar 1960

[1]) Vgl. z.B. BRIX, P., u. H. KOPFERMANN: Rev. Mod. Physics **30**, 517 (1958). — [2]) Vgl. z.B. KOPFERMANN, H.: Kernmomente, 2. Aufl. Frankfurt a. M.: Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. 1956. — [3]) HUGHES, R.H.: Physic. Rev. **105**, 1260 (1957).

Untersuchungen im Zusammenhang mit dem ungewöhnlichen Intensitätsanstieg der „kosmischen Reststrahlung" in den Monaten Juli/August 1959

Aktivitätsmessungen, die im hiesigen Institut mit einem Geiger-Zählrohr in einer Stahlabschirmung durchgeführt wurden[1a]), hatten über lange Zeiträume im allgemeinen sehr konstante Werte für die kosmische, nicht abgeschirmte „Reststrahlung" ergeben, und zwar etwa 13 bis 18 Impulse/min, maximal im allgemeinen nicht über 20 Impulse/min. (Die Messungen wurden in einem dunklen Raum im Souterrain durchgeführt mit relativ konstanter Temperatur.)

Als vorübergehend größere Abweichungen auftraten, vermuteten wir technische oder apparative Fehler. Eine Nachprüfung ergab jedoch keine Anhaltspunkte dafür. Als gegen Ende Juni erneut ein Anstieg der Werte für die Reststrahlung in so ungewöhnlicher Höhe erfolgte, daß die Messung aktiver Präparate durch die Fehlergrenze in Frage gestellt waren, wurden die Messungen der kosmischen Reststrahlung kontinuierlich mit aller Sorgfalt beobachtet. Zu Vergleichszwecken konnten die Vorjahrswerte (durchschnittlich mittags um 12 Uhr gemessen) aus dem Jahre 1958 herangezogen werden, wobei sich allerdings ergab, daß auch hier in den Monaten Juli/August einzelne Überhöhungen aufgetreten waren, wenn auch ganz erheblich niedriger als im Jahre 1959.

Der Anstieg der Reststrahlung im August 1959 übertraf die vom Monat Juli 1959 sowohl an Intensität und Dauer und fiel zeitlich mit Naturkatastrophen zusammen. Die Meßwerte in Fig. 1a zeigen die kosmische Reststrahlung für Juli/August 1958, in Fig. 1b die in den Monaten Juli-September 1959 gemessenen Werte, wobei die Höhe der Striche den Tages-Höchst- bzw. Mindestwert aufzeigen. Es wurde durchlaufend registriert, jeweils 1000 Impulse (bzw. täglich mittags 12 Uhr 50 min je Einzelmessung). Die Strahlung selbst ist unabhängig von der Tageszeit, oftmals nachts höher als am Tage und umgekehrt.

Um festzustellen, ob Luftverunreinigungen in Beziehung zu den gemessenen Strahlungswerten stehen, haben wir die nach dem bereits früher angegebenen Aerosolkondensationsverfahren von H. CAUER[1b,c]), [2]) gewonnenen Aerosolkondensate auf verschiedene Komponenten untersucht. Nach diesem Verfahren werden an Luftverunreinigungen die feinsten Teilchen bis maximal $r = 4\gamma$ erfaßt.

Von den Analysenwerten sind einige in Fig. 1c–e angeführt (in γ/m^3 Luft berechnet). Auffallend ist hierbei, daß

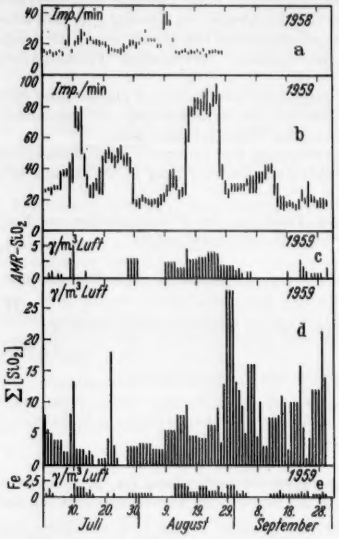


Fig. 1. Meßergebnisse. *a* und *b* Kosmische Reststrahlung, berechnet auf Imp./min für *a* Juli/August 1958, *b* Juli/Sept. 1959. *c—e* Aerosolkondensat-Messungen Juli/Sept. 1959 (alle Werte berechnet auf γ/m^3 Luft); *c* AMR-SiO_2 = Ammonium-Molybdat-Reactive-SiO_2; *d* Σ [SiO_2] = Gesamtkieselsäure; *e* Fe. — Alle Werte gemessen in Berlin-Dahlem

z.B. im Juli 1959 die molybdataktive SiO_2, d.h. molekulardisperse Kieselsäure, häufiger auftritt als sonst in den Sommermonaten[2]), so z.B. unmittelbar vor dem Anstieg der Reststrahlung (8. bis 10. 7. 1959) und später noch einmal längere Zeit im August (Fig. 1c). Bisher konnte molekulardisperse Kieselsäure immer als Folge von Verdampfungs- und Verbrennungsvorgängen nachgewiesen oder wahrscheinlich gemacht werden. Die Gesamtkieselsäure, die im Aufschlußverfahren ermittelt wird, kann dagegen aus Staubteilchen stammen, die auch in den Sommermonaten in den Aerosolkondensaten erfaßt werden.

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Zweigstelle Berlin-Dahlem

LUISE HOLZAPFEL

Eingegangen am 9. Januar 1960

[1]) HOLZAPFEL, L., H. CAUER, F. HESSE u. R. REITER: a) Atomkernenergie **4**, 107 (1959); b) Z. Aerosolforsch. u. Therap. **8**, 174 (1959); c) Staub **19**, 323 (1959). — [2]) CAUER, H.: Z. Aerosolforsch. u. Therap. **1**, 35 (1958).

Zur elektronenmikroskopischen Präparation von Kathodenfilmen

Bei allen elektrolytischen Vorgängen kann es in manchen Fällen innerhalb der kathodischen Diffusionsschicht zur Ausfällung eines festen Filmes kommen, der die Elektrode überzieht. Insbesondere sind solche Filme als Vorstufe einer anodischen Passivierung beobachtet worden, doch sind sie oft auch bei kathodischen Vorgängen anzunehmen. Die Filme sind mitunter mit freiem Auge erkennbar, andererseits muß aber ihre Existenz auch oft angenommen werden, wo weder mit freiem Auge noch mit dem Lichtmikroskop ein direkter Nachweis dafür möglich ist. Vor allem scheint ihre Anwesenheit auf der Kathode bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure bzw. bei der galvanischen Verchromung eine große Rolle zu spielen, doch ist ihr Nachweis bisher nur indirekt z.B. aus dem Verlauf von Stromdichte-Potential-Kurven und anderen möglich. Da ihre unmittelbare Beobachtung sehr wesentlich zur weiteren Klärung der Vorgänge beitragen kann, wurde ein Verfahren zur elektronenmikroskopischen Untersuchung bzw. zur Präparation solcher submikroskopisch dünner Filme gesucht. Es handelte sich darum, den Film

ohne Zerstörung der Unterlage und ohne eigene nennenswerte Beschädigung abzuziehen.

Nach längeren Versuchen auf Grund der Angaben verschiedener Autoren, wurde in Anlehnung an Arbeiten von SCHWARTZ, AUSTIN und WEBER[1]) folgende Präparationsmethode, die sich gut bewährte, verwendet. Die Kathode

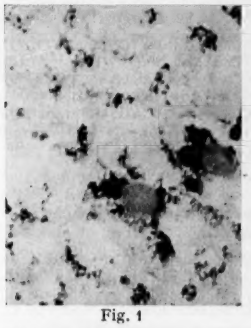


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. Erste Keime einer Filmbildung. Maßstab 1:50000 (1 cm im Bild entspricht 0,2 μ). Ebenso in Fig. 2 und 3

Fig. 2. Porenfreier Film von etwa 0,02 μ Dicke

wurde aus dem Elektrolyten entnommen und sofort sehr gründlich mit Aceton abgespült. Um sicher zu gehen, daß die letzten Elektrolytreste von der Oberfläche entfernt sind, durchwanderte die Probe noch nacheinander fünf Bechergläser mit reinstem Aceton. Anschließend wurde sie in eine 0,5%ige Lösung von Formvar in Dichloräthylen (Polyvinylformal der Shawinigan Ltd., London) getaucht, herausgezogen und abtrocknen gelassen. Der Kathodenfilm ist dadurch von einer Formvarfolie bedeckt bzw. mit dieser durchtränkt, doch ist in dieser Form das Abziehen noch nicht möglich. Zur Verstärkung wurde die Oberfläche horizontal nach oben angeordnet, eine 15%ige Lösung von Polyvinylalkohol (PVA, von Wacker-Chemie, München) aufgetragen und auftrocknen gelassen. Danach wurde der Film am Rand angerissen und konnte nun mühelos mit der Pinzette abgezogen werden. Zur Ablösung der Verstärkungsschicht von PVA wurde die so erhaltene Folie mit der PVA-Schicht nach unten auf destilliertes Wasser gelegt. Nach einigen Stunden war die Verstärkung abgelöst und nur mehr der in Formvarfolie eingebettete Kathodenfilm vorhanden. Die weitere Präparation erfolgte dann in üblicher Weise: Aufbringen der Objektträgernetze auf die schwimmende Folie, Aufnahme mittels eines Filters und Abtrocknen.

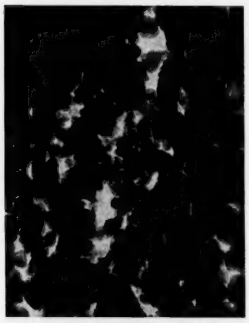


Fig. 3. Poriger Film von etwa 0,1 μ Dicke

Fig. 1 bis 3 zeigen Aufnahmen der so erhaltenen Filme, auf denen verschiedene Entwicklungsstadien zu sehen sind. Die elektronenmikroskopische Vergrößerung ist 10000fach; optisch wurde 5fach nachvergrößert.

Innsbruck, Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität

R. WEINER und C. SCHIELE

Eingegangen am 15. Januar 1960

[1]) SCHWARTZ, C.M., A.E. AUSTIN u. P.M. WEBER: J. Appl. Physics **20**, 202 (1949).

Röntgenographische Untersuchung des Systems ZnS—FeS

Es ist bekannt, daß Zinkblende eine große Affinität für andere Elemente besitzt, daß Fe in der größten Konzentration in das ZnS-Gitter aufgenommen werden kann und daß Zinkblende in der Natur nicht ohne Eisenbeimengungen vorkommt. Der Zweck dieser Untersuchungen war: 1. die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes für ZnS-Kristalle bei Eisenaufnahme in dieses Gitter zu prüfen und 2. eine Methode zu finden, den Eisengehalt in einer natürlichen ZnS-Probe unbekannter Zusammenstellung röntgenographisch durch die Messung der Gitterkonstante zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden Proben von reinem ZnS, von ZnS + 5% Fe, von ZnS + 7,5% Fe usw. synthetisch hergestellt, ihre Zusammensetzung chemisch geprüft und ihre Kristallstruktur röntgenographisch sichergestellt. Nach der Planfilm-Rückstrahlmethode wurden mit Co-K-Strahlung und einem verstellbaren Sektor die Interferenzlinien der verschiedenen Proben gleichzeitig auf demselben Film aufgenommen. Die Aufnahmen zeigen eine deutliche und gut meßbare Verschiebung der Interferenzlinien infolge der Zunahme der Gitterkonstanten des ZnS bei verschiedenem Fe-Gehalt in diesem Gitter. In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Gitterkonstanten a_0 für die untersuchten Proben zusammengestellt:

ZnS rein	5,4109 Å	ZnS + 16,04 At.-% Fe	5,4206 Å
ZnS + 5,73 At.-% Fe	5,4150 Å	ZnS + 17,64 At.-% Fe	5,4212 Å
ZnS + 8,18 At.-% Fe	5,4169 Å	ZnS + 21,54 At.-% Fe	5,422 Å

Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von den beigefügten Atomprozent Fe zeigt, daß das System ZnS—FeS am Beginn der Kurve dem Vegard-Gesetz gehorcht, daß aber bei höherem Prozentgehalt an Eisen die Gitterkonstante einem konstanten Wert zustrebt. Es ist deutlich zu erkennen, daß dieses System oberhalb 21 At.-% Fe gesättigt ist, was bedeutet, daß ZnS dann kein Fe mehr in sein Gitter aufnimmt. Zur Vermeidung von Filmfehlern ist in Fig. 1 die Größe $100 \cdot (a_{0x} - a_{0s})/a_{0s}$ in Abhängigkeit von den beigefügten At.-% Fe dargestellt. a_{0x} = Gitterkonstante von Probe mit x At.-% Fe, a_{0s} = Gitterkonstante von reinem ZnS.

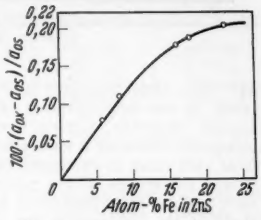


Fig. 1. $100 \cdot (a_{0x} - a_{0s})/a_{0s}$ als Funktion des Fe-Gehalts. Näheres im Text

Der Eisengehalt in einem natürlichen ZnS-Kristall kann mit Hilfe der bekannten Gitterkonstante von reinem ZnS und der röntgenographisch bestimmten Zunahme der Gitterkonstante aus der Kurve in Fig. 1 entnommen werden.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Departement Fisika, Universiteit van Pretoria. Pretoria, Suid Afrika

J.T.S. VAN ASWEGEN und H. VERLEGER

Eingegangen am 11. Januar 1960

Direct Visualization of the Dissociation of the Twin-Stranded DNA Molecules

WATSON and CRICK[1]) built up a beautiful model of the DNA molecule out of the existing X-ray diffraction data. Indirect correlations between this structural model and different physicochemical studies have been made by a number of authors[2]),[3]),[4]). HALL[5]) with the help of improved technique obtained good electron micrographs of the individual molecules and showed good agreement in the diameters measured from the micrographs with the above model.

In the present investigation it has been attempted to see under the electron microscope the changes taking place in the molecular structure of DNA with the denaturation of the molecules subjected to the preservation in an alkaline buffer (p_H 8,8) in the laboratory conditions (~27° C) for over two months. The DNA molecules both from the fresh and aged solutions in the same buffer were micrographed with the help of Siemens' Elmiskop I at an electronic magnification of 20000× in through focus series. In both cases, the specimens were prepared following in general HALL's method[5]). The measurements of the shadow lengths of the particles were made from the optically enlarged prints (20000×5). The magnification and the shadow geometry were calibrated with the help of a few TMV particles added in the solution and lying in the same field. The ultraviolet absorption studies of the same solutions were made with the help of Zeiss Spectrophotometer Model PMQ II in the wavelength range 225 mμ to 300 mμ.

The electron micrograph of the DNA molecules shown in Fig. 1 (100000×) displays numerous particles running parallel and inter-crossing at places, having a width of about

20 Å as obtained from their shadow lengths and a calibration of the shadow geometry with the help of TMV particles (not shown in the figure). This value is in good agreement with the WATSON-CRICK Model and that reported earlier by HALL[5]).

The electron micrograph shown in Fig. 2 (200000×) reveals the following types of changes in the structure of

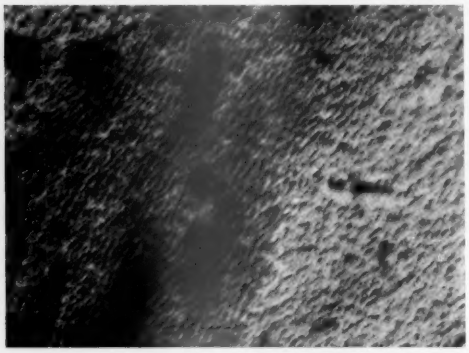


Fig. 1. Electron micrograph of DNA molecules from freshly prepared solution (100,000×)

the DNA molecules aged in buffer under laboratory conditions: (i) the long filaments of the DNA molecules assume a beaded structure starting from the ends, (ii) each sugar-phosphate chain of a twin-stranded molecule gets separated from each other as evidenced by the presence of finer threads shown by arrows in the micrograph, (iii) the finer chains have been split up into small fragments, and (iv) fragmented particles may be seen in the whole field well separated but lying in linear array. This may be the result of the fragmen-

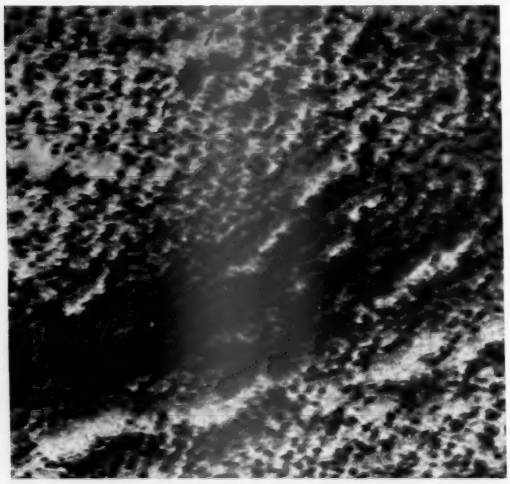


Fig. 2. Electron micrograph of DNA molecules denatured due to ageing in the solution (200,000×)

tation of the duplex chain of the intact molecules. The beaded structure may be the preliminary effect of such drastic changes.

The ultraviolet absorption studies reveal an increase in the atomic extinction coefficient of DNA with respect to phosphorus (ε_P) at 260 mμ from 6256 to 7430 due to ageing in buffer. The ratio of the extinction coefficient of the denatured DNA to the undenatured DNA is found to be the same in the wavelength region 235 mμ to 280 mμ. These correspond to an irreversible change in the structure of the molecule[4]).

The authors are indebted to Prof. N.N. DAS GUPTA and Mr. M.L. DE for their kind interest in this work. They are also indebted to the C.S.I.R. and the Ministry of Scientific Research and Cultural Affairs, Govt. of India, for financial assistance.

Biophysics Division, Saha Institute of Nuclear Physics, Calcutta-9

S.N. CHATTERJEE and P. SADHUKHAN

Eingegangen am 29. Dezember 1959

[1]) WATSON, J.D., and F.H.C. CRICK: Nature [London] **171**, 737 (1953); Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **223**, 80 (1954). — [2]) ALEXANDER, P., and K.A. STACEY: Progress in Radiobiology, edit. by J.S. MITCHELL, B.E. HOLMES and C.L. SMITH, p. 105 (1956). — [3]) BUTLER, J.A.V., B.E. CONWAY and D.W.F. JAMES: Trans. Faraday Soc. **50**, 612 (1954). — [4]) LAWLEY, P.D.: Biochim. Biophys. Acta **21**, 481 (1956). — [5]) HALL, C.E.: J. Biophys. Biochem. Cytol. **4**, 1 (1958).

Gaschromatische Untersuchungen der Zersetzungsprodukte von Mischsalzen

Die bei der Zersetzung von Mischformiaten, Mischoxalaten und Mischkarbonaten freiwerdenden Gase können mit Hilfe der gaschromatographischen Methode sowohl qualitativ als

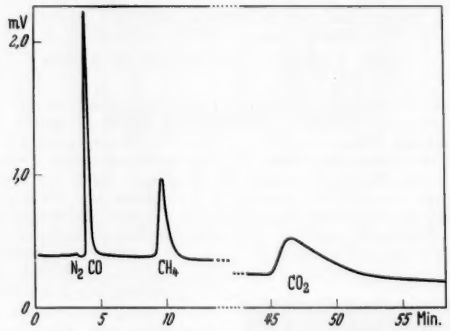


Fig. 1. Gaschromatogramm der Zersetzungsprodukte eines Ni-Mg-Mischoxalates mit 45,4 Mol-% Ni. Schleppgas: Wasserstoff. Einwaage: 5,1 mg

auch quantitativ analysiert werden. Zu diesem Zweck haben wir vor die Säule eines herkömmlichen Gaschromatographen eine Zersetzungsapparatur[1]) geschaltet, die nach folgendem Prinzip arbeitet. Das aus der Vergleichszelle des Wärmeleitfähigkeitsdetektors austretende Schleppgas durchströmt ein Quarzrohr, welches auf einem Drittel seiner Länge mittels eines kleinen elektrischen Ofens auf Temperaturen bis zu 1000° C erwärmt werden kann. Im kalten Teil des Quarzrohres befindet sich in einem Porzellanschiffchen die zu zersetzende Substanz. Zu Beginn der Messung wird das Schiffchen mit Hilfe eines eingeschliffenen Glasrohres (KPG-Rohr) in den erwärmten Teil des Quarzrohres geschoben. Dort tritt je nach Temperatur eine mehr oder weniger schnelle Zersetzung des Mischsalzes ein. Über eine kurze Silikagel-Säule zur Adsorption des freiwerdenden Kristall- und Reaktionswassers gelangen die bei der Zersetzung gebildeten Gase dann in eine mit Aktivkohle gefüllte Säule, wo sie bei einer Temperatur von 25° C getrennt werden. Bei einer Zersetzungstemperatur von 800° C genügte eine 3 m lange Säule zur vollständigen Trennung der interessierenden Gase. In Fig. 1 ist das Gaschromatogramm eines Ni-Mg-Mischoxalates mit 45,4 Mol-% Nickel wiedergegeben. Die Mengen der entstehenden Gase sind in erheblichem Maße von der Einwaage abhängig, was auf Gleichgewichts- und Sekundärreaktionen zurückzuführen ist. So ist z.B. das Methan mit großer Wahrscheinlichkeit durch eine sekundäre Hydrierreaktion entstanden. Über weitere Ergebnisse wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für organische Katalyseforschung Rostock (Direktor: Prof. Dr. W. LANGENBECK)

HANS DREYER und DIETWART NEHRING

Eingegangen am 23. November 1959

[1]) Vgl. auch R.J. KOKES, H. TOBIN u. P.H. EMMETT: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5860 (1955).

Nichtenzymatische Umsetzungen zwischen α-Amino- und α-Ketosäuren[1])

In Gegenwart von Kupfer(II)ionen und tertiären oder sekundären Basen vermögen sich α-Amino- und α-Ketosäuren bereits bei 37° in neutraler wäßriger Lösung in verschiedener Weise miteinander umzusetzen. Unter Stickstoff erfolgt überwiegend Transaminierung, mehr oder weniger stark auch Decarboxylierung. In Gegenwart von Sauerstoff tritt sowohl oxydative Desaminierung als auch oxydative Decarboxylierung ein. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind unter anderem abhängig von der molaren Zusammensetzung der Reaktionsteilnehmer. Ein Maximum liegt vor bei einem Verhältnis von einem Mol Kupfersulfat zu einem bis zwei Mol Aminosäure und mindestens vier Mol Ketosäure.

Die Basenwirkung nimmt anfangs mit ihrer Menge beschleunigt zu, schwächt sich aber bei einem größeren, beim Pyridin z.B. 50- bis 60fachen Überschuß rasch ab. Von den untersuchten Basen aktiviert Pyridin am stärksten, weniger beträchtlich Nicotin, Brucin, Strychnin und Chinin und am schwächsten Triäthylamin, Piperidin, Morpholin und Imidazol. Je nach Konzentration verursachen 2,2′-Dipyridyl und 1,10-Phenanthrolin eine geringe Reaktionsbeschleunigung oder vollständige Hemmung.

Die Untersuchungen erstreckten sich bisher auf 18 der wichtigsten Aminosäuren und auf die folgenden Ketosäuren bzw. ihre Natriumsalze: Brenztraubensäure, Phenylbrenztraubensäure, Trimethylbrenztraubensäure, α-Ketoglutarsäure, Phenylglyoxylsäure, Camphoglyoxylsäure, Mesoxalsäure und Oxalessigsäure. Die intensivste Reaktion geht in allen Fällen mit Oxalessigsäure und Mesoxalsäure vor sich, wenig bedeutend ist sie mit Phenylglyoxylsäure, Camphoglyoxylsäure und Trimethylbrenztraubensäure. Einzig bei der Zersetzung der Oxalessigsäure, die durch Kupfer(II)-ionen[2]) und noch stärker durch Kupfer(II)-Aminosäure-Chelate[3]) beschleunigt wird, tritt durch Zusatz des Pyridins eine Hemmung ein.

Bei der Transaminierung zeigen die Aminosäuren wieder die schon von früher her bekannten Aktivitätsunterschiede[1]). Weitere, die Transaminierung katalysierende Schwermetalle werden durch Basen erheblich weniger beeinflußt als Kupfer; entsprechend bleiben sie auch bei Decarboxylierungsversuchen unter den angegebenen Bedingungen unwirksam.

Sämtliche Reaktionen verlaufen sehr wahrscheinlich über ein Kupferchelat, in dem das Kupferion mit dem Azomethin-Stickstoff aus α-Amino- und α-Ketosäure, mit deren beiden Carboxylgruppen und einem oder mehreren basischen Gruppen koordiniert ist. Fehlt eine der beiden Säuren, so daß sich keine Schiffsche Base ausbilden kann, so kommt keine Katalyse zustande. Andererseits zeigen Oxydasemessungen, nach denen Ascorbinsäure ebenso wie m-Phenylendiamin schon unter mildesten Bedingungen in sehr lebhafter Reaktion zwei Atome Sauerstoff aufnehmen, daß der Kupfer(II)-Pyridin-Komplex einen überaus wirksamen Oxydationskatalysator darstellt. Dies entspricht im Grundsätzlichen den Befunden von KINOSHITA[4]) sowie TERENTJEW und MOGILJANSKI[5]), die das Oxydationsvermögen des Systems Kupfer(I)chlorid-Pyridin-Sauerstoff genauer studierten. Da insbesondere KINOSHITA eine Beteiligung auch von Kupfer(II)chlorid am Oxydationsvorgang wahrscheinlich machen konnte, scheinen die oben aufgeführten Katalysen zumindest teilweise auf einem Valenzwechsel des Kupferions zu beruhen.

Die ausführliche Darstellung eines Teiles der vorstehenden Untersuchungen befindet sich in Hoppe-Seyler's Zeitschrift f. physiol. Chemie im Druck.

Rostock, Institut für Organische Katalyseforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Direktor: Prof. Dr. W. LANGENBECK)

HERMANN MIX und FRIEDRICH WILHELM WILCKE

Eingegangen am 23. Dezember 1959

[1]) I. Mitt.: MIX, H.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **315**, 1 (1959). — [2]) KREBS, H.A.: Biochemic. J. **36**, 303 (1942). — [3]) BESSMAN, S.P., u. E.C. LAYNE: Arch. Biochemistry **26**, 25 (1950). — [4]) KINOSHITA, K.: Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 777, 780, 783 (1959). — J. Chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) **75**, 48, 173 (1954). — Chem. Zbl. **1950/54**, 3146 S; **76**, 527 (1955); **1959**, 14699. — [5]) TERENTJEW, A.P., u. JA. D. MOGILJANSKI: J. allg. Chem. **28** (90), 1959 (1958). — Chem. Zbl. **1957**, 4359; **1959**, 15014. — Ber. Akad. Wiss. UdSSR. **103**, 91 (1955).

Über die Umsetzung von 2-Thiobarbitursäure mit Aldehyden

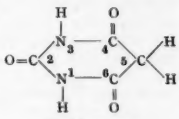
Beim Erhitzen von autoxydiertem Fett mit einer wäßrig-essigsauren Lösung von 2-Thiobarbitursäure (TBS) entstehen neben der bekannten roten Verbindung mit Malondialdehyd (Absorptionsmaximum bei 532 mμ)[1]) solche mit einem Absorptionsmaximum bei 452 bzw. 496 mμ [2a]); letztere sind mit den bei der Fettautoxydation entstehenden gesättigten und α,β-ungesättigten Aldehyden[2b]) in Zusammenhang zu bringen. Nach SINNHUBER u. a.[3]) bildet sich der rote Farbstoff aus 2 Mol TBS und 1 Mol Malondialdehyd unter Abspaltung von 2 Mol Wasser und unter Ausbildung eines konjugierten Systems; nach SCHMIDT[1]) handelt es sich dabei um einen Trimethinfarbstoff. Im Zusammenhang mit analytischen Problemen zur Frage der Fettautoxydation befassen wir uns seit längerer Zeit mit den TBS-Farbstoffen und konnten bisher folgende Feststellungen treffen.

1. Neben TBS reagieren auch Barbitursäure sowie 1,3-Diphenyl- und 1,3-Diäthyl-TBS mit Aldehyden unter Bildung von Farbstoffen mit ausgeprägtem Absorptionsmaximum; in Abhängigkeit von der Konstitution erfolgt gesetzmäßige Verschiebung desselben. 5-Äthyl-TBS ergibt unter gleichen Bedingungen keinen Farbstoff (Tabelle). Unter Hinweis auf die nebenstehende Strukturformel der Barbitursäure läßt sich aus der Tabelle ableiten, daß für die Farbstoffbildung die nichtsubstituierte Methylengruppe der Barbitur- bzw. der Thiobarbitursäure erforderlich ist und daß die Stellung der Iminwasserstoffatome bei den entstandenen TBS-Farbstoffeu unverändert bleibt.

Tabelle. *Absorptionsmaxima der Reaktionsprodukte von Aldehyden mit Barbitur- und Thiobarbitursäure sowie mit substituierten Thiobarbitursäuren in Eisessig/Wasser (1:1)*

	I*)	II
Barbitursäure	410 mμ	485 mμ
2-Thiobarbitursäure	452 mμ	530 mμ
1,3-Diphenyl-2-thiobarbitursäure	458 mμ	537 mμ
1,3-Diäthyl-2-thiobarbitursäure	464 mμ	540 mμ
5-Äthyl-2-thiobarbitursäure	k. F.	k. F.

*) I = Heptanal, Hept-2-enal; II = Malondialdehyd; k. F. = keine Färbung.



Barbitursäure

2. Alkanale und Alk-2-enale, z.B. Acrolein, Crotonaldehyd und Hept-2-enal, bilden mit TBS einen gelben Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei 452 mμ. Die Farbstoffausbeute im System Eisessig/Wasser (1:1) ist am größten bei einer Reaktionstemperatur von etwa 70° und einer Reaktionszeit von rund 30 min. Bei 100° bilden Acetaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd und Succindialdehyd einen braunen TBS-Farbstoff (Absorptionsmaximum bei 496 mμ).

3. Geringe Mengen an Schwermetallionen, insbesondere von Cu, Mn und Fe, fördern die Bildung des gelben TBS-Farbstoffes [ε von Hept-2-enal = $5 \cdot 10^4$]. Unter diesen Bedingungen läßt sich die TBS-Reaktion auch zur Bestimmung der Aldehyde mit dem Absorptionsmaximum 452 mμ, z.B. in Nahrungsfetten, heranziehen[2c]).

4. Der gelbe TBS-Farbstoff ist mit Alkali titrierbar und wird durch Wasserstoff reversibel entfärbt.

Weitere Untersuchungen über Bildung, Verhalten usw. des gelben Farbstoffes sind im Gange.

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Ernährung in Potsdam-Rehbrücke

K. TÄUFEL und R. ZIMMERMANN

Eingegangen am 28. Dezember 1959

[1]) SCHMIDT, H.: Naturwiss. **46**, 379 (1959). — [2]) TÄUFEL, K., u. R. ZIMMERMANN: a) Fette, Seifen, Anstrichmittel **61**, 836 (1959); Ernährungsforsch. b) **4**, 325 (1959; c) 1960, im Druck. — [3]) SINNHUBER, R.O., T.C. YU u. T.C. YU: Food Res. **23**, 626 (1958).

Radikalfängereigenschaften einiger Phenole

In letzter Zeit wurde in zunehmendem Maße die Bedeutung freier Radikale als außerordentlich reaktionsfähige Zwischenprodukte bei vielen biologischen Systemen erkannt. In der folgenden Arbeit werden einige aromatische Oxyverbindungen in ihrer Eigenschaft als Radikalfänger (scavenger) verglichen. Als Test diente die Reaktion dieser Verbindungen mit Diphenylpikrylhydrazil (DPPH), einem stabilen Radikal. Setzt

man zu einer Lösung des DPPH in Aceton eine dieser Oxyverbindungen zu, so verschwindet nach einer bestimmten Zeit die violette Farbe des Radikals und es verbleibt eine gelbe Lösung. Fig. 1 zeigt die Spektren des Radikals und des gelben Reaktionsproduktes.

Wir verwendeten bei unseren Versuchen 10^{-4} molare Lösungen des Radikals und der Phenole in Aceton. Diese Lösungen wurden im Verhältnis 1:1 gemischt und die zeitliche Abnahme der Extinktion im Absorptionsmaximum des DPPH bei 518 mμ gegen die gelbe Farbe der Reaktionsprodukte gemessen. Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit. Trägt man die Extinktion im halblogarithmischen Maßstab auf, so zeigen die Kurven einen linearen Verlauf. Die Zeit, in der eine Extinktion auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes gefallen war, bezeichnen wir in der Tabelle mit $t_{\frac{1}{2}}$. Bei einigen der aufgeführten Verbindungen konnte der zeitliche Verlauf der Extinktionsabnahme nicht gemessen werden, da die Reaktion zu schnell erfolgte. In diesen Fällen gaben wir uns mit einem qualitativen Vergleich zufrieden.

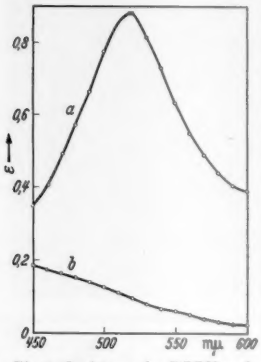


Fig. 1. Spektrum des DPPH und des gelben Reaktionsproduktes. *a* DPPH; *b* Reaktionsprodukt

Nach einer Stunde zeigten noch keine meßbare Entfärbung: Phloroglucin, Resorcin, p-Oxybenzoesäure, Salicylsäure, Phenol, Gallussäuretrimethyläther, Aceton.

Unsere Versuche zeigten, daß nur Verbindungen mit mindestens zwei OH-Gruppen „scavenger"-Eigenschaften besaßen. Die OH-Gruppen müssen zueinander in o- oder p-Stellung stehen, m-Oxyverbindungen, z.B. Phloroglucin, zeigten unter unseren Bedingungen keine „scavenger"-Aktivität. Gleichzeitige Anwesenheit einer Carboxylgruppe erhöht die Aktivität der Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Oxyverbindungen ohne Carboxylgruppe, so war z.B. Gallussäure aktiver als Pyrogallol. Die Veresterung der Carboxylgruppe führt zu wirkungsvolleren Verbindungen. Von den beiden untersuchten Estern war der Gallussäurepropylester dem Dodecylester noch überlegen und damit von allen untersuchten Verbindungen die aktivste.

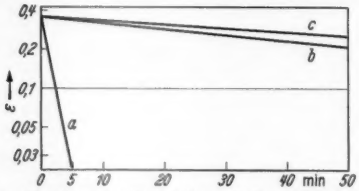


Fig. 2. Abnahme der Extinktion mit der Zeit bei 518 mμ. *a* Pyrogallol; *b* Hydrochinon; *c* Brenzkatechin

Tabelle. *Reaktion der Phenole mit DPPH*

Geprüfte Phenole	„scavenger"-Reaktion
Gallussäurepropylester	Augenblickliche Entfärbung
Gallussäuredodecylester	Entfärbung nach 10 sec
Gallussäure	Entfärbung nach 15 sec
Pyrogallol	$t_{\frac{1}{2}} = 1{,}3$ min
Hydrochinon	$t_{\frac{1}{2}} = 65{,}5$ min
Brenzkatechin	$t_{\frac{1}{2}} = 81{,}5$ min

Über Versuche mit biologisch interessanten Substanzen dieses Typs wird in einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit an anderer Stelle berichtet werden.

Besonderes Interesse verdienen diese Verbindungen auch hinsichtlich ihrer Strahlenschutzwirkung.

Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Buch (Präsident: Prof. Dr. Dr. h. c. W. Friedrich), *Arbeitsbereich Angewandte Isotopenforschung*

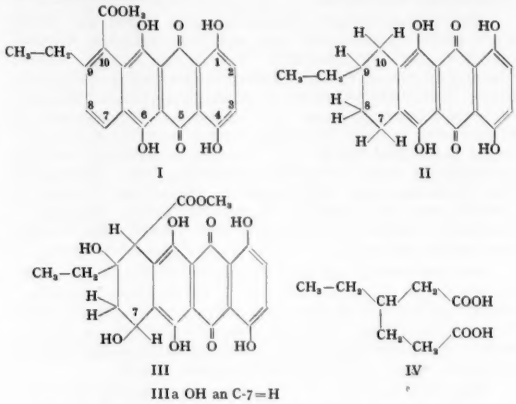
Peter Venker und Hermann Herzmann

Eingegangen am 7. Januar 1960

Die Konstitution des ε-Iso-rhodomycinons

ε-Iso-rhodomycinon[1]), einer der von *Streptomyces purpurascens*[2]),[3]) produzierten roten Farbstoffe, gibt Analysenzahlen, die auf $C_{20}H_{18-20}O_9$ und $C_{22}H_{20}O_{10}$ passen, enthält auf diese Formeln bezogen eine Carbomethoxy- sowie eine *C*-Methylgruppe und ist in seinem Absorptionsspektrum dem 1.4.5.8-Tetrahydroxy-anthrachinon sehr ähnlich. Bei der Zinkstaubdestillation liefert es ein Sublimat mit Tetracen-Spektrum und beim Abbau mit Kaliumpermanganat Propionsäure.

Durch Kochen mit Phenol-Jodwasserstoff (d 1.7) erhielten wir aus ε-Iso-rhodomycinon ein kristallisiertes, rotes Reduktionsprodukt $C_{20}H_{18}O_6$ (Schmp. 198 bis 199°), das im folgenden „HJ-Produkt" genannt wird. Es hat ebenso wie ε-Iso-rhodomycinon ein Absorptionsspektrum, das dem des 1.4.5.8-Tetrahydroxy-anthrachinons sehr ähnlich ist, enthält aber im Gegensatz zum Ausgangsmaterial keine Carbomethoxy- und keine unchelierten Hydroxy-Gruppen mehr. In Pyridin mit Kaliumpermanganat oxydiert lieferte es unter anderem eine Dicarbonsäure, die wir durch Vergleich mit einem synthetischen Präparat (IR-Spektrum, R_F-Wert) als β-Äthyladipinsäure (IV) identifizierten. Das „HJ-Produkt" hat demnach die Konstitution II.



Da ε-Iso-rhodomycinon beim Übergang in das „HJ-Produkt" $C_{20}H_{18}O_6$ an C-Atomen nur die beiden der Carbomethoxygruppe verliert, muß es 22 C-Atomen enthalten; d.h. von den beiden eingangs genannten Formeln ist $C_{22}H_{20}O_{10}$ die Bruttoformel des ε-Iso-rhodomycinons, und im „HJ-Produkt" (II) liegt das Grundgerüst des ε-Iso-rhodomycinons vor.

Mit Acetanhydrid-Pyridin gewannen wir aus ε-Iso-rhodomycinon ein gelbes, kristallisiertes, optisch aktives ($[\alpha]_D$: $+47° \pm 2°$, Methanol) Pentaacetat $C_{32}H_{30}O_{15}$ (Mol.-Gew. ber. 654,5, gef. 633, nach Rast in Kampfer). Neben den vier O-Atomen der Chinon- und Carbomethoxy-Gruppe sind damit weitere fünf O-Atome des ε-Iso-rhodomycinons in ihrer Funktion geklärt. Da das Pentaacetat eine Hydroxylbande bei 2,76 μ hat, liegt das zehnte O-Atom als tertiäre, mit Acetanhydrid-Pyridin nicht acetylierbare Hydroxygruppe vor.

Erhitzt man ε-Iso-rhodomycinon kurze Zeit auf 250°, so entsteht unter anderem eine kristallisierte, dunkelrote Verbindung vom Schmp. 229 bis 230°. Sie wurde durch R_F-Wert, Misch-Schmp. und IR-Spektrum als η-Iso-pyrromycinon identifiziert, dessen Konstitution I bewiesen ist[4]). In 72% Ausbeute bildet sich I, wenn ε-Iso-rhodomycinon in Eisessig-Bromwasserstoffsäure (d 1,76) [3:1] kurz erhitzt wird[5]). Diese Umwandlung in I beweist für ε-Iso-rhodomycinon: 1. die Carbomethoxygruppe steht an C-10, 2. C-9 ist Träger der Äthylgruppe, 3. die beiden, durch Jodwasserstoffsäure reduzierbaren Hydroxygruppen gehören zu Ring A.

Beim Hydrieren in Äthanol-Triäthanolamin (1:1) mit Pd-$BaSO_4$-Katalysator gab ε-Iso-rhodomycinon unter Verlust einer Hydroxygruppe eine rote, kristallisierte Verbindung $C_{22}H_{20}O_9$ vom Schmp. 258 bis 260°. Durch das Spektrum des sichtbaren, des UV- und IR-Gebietes sowie durch R_F-Werte und Analysenzahlen wurde sie mit ζ-Iso-rhodomycinon identifiziert, einem weiteren, von uns isolierten Vertreter der von *Str. purpurascens* produzierten roten Farbstoffe.

In Piperidin sind die im sichtbaren Gebiet liegenden Absorptionsmaxima des ζ-Iso-rhodomycinons um 6 μ kürzerwellig als die des ε-Iso-rhodomycinons. Man darf daher an-

nehmen, daß die aus ε-Iso-rhodomycinon durch Hydrierung abspaltbare Hydroxygruppe an C-7 oder C-10 steht. Damit ist von den sechs möglichen Anordnungen der beiden Hydroxygruppen in Ring A die mit den Hydroxygruppen an C-8 und C-9 ausgeschlossen.

Da ε-Iso-rhodomycinon bei der Permanganat-Oxydation glatt ein Mol Propionsäure liefert, steht die tertiäre Hydroxygruppe offenbar an C-9, und da nur *eine* tertiäre Hydroxygruppe vorhanden ist, bleibt als Träger der hydrogenolytisch abspaltbaren Hydroxygruppe allein C-7 übrig. Dem ε-Iso-rhodomycinon kann demnach die Formel III zugeschrieben werden. Sie stimmt mit der Annahme überein, daß ε-Iso-rhodomycinon analog zu vielen anderen Chinonfarbstoffen der „Acetathypothese" von BIRCH[7]) entsprechend in der Zelle aus Essigsäure-Resten aufgebaut wird. Für ζ-Iso-rhodomycinon ergibt sich damit Formel IIIa.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

HANS BROCKMANN und PETER BOLDT

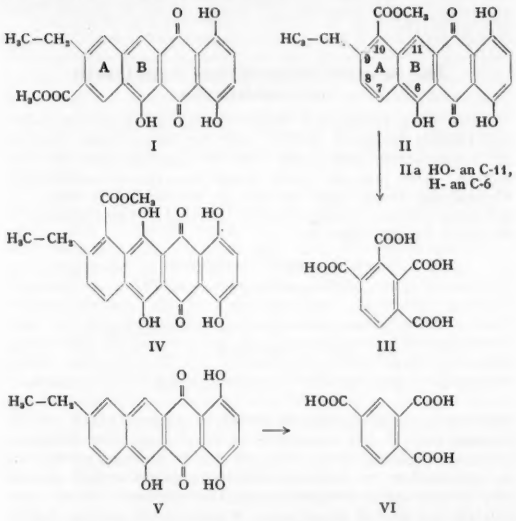
Eingegangen am 19. Februar 1960

[1]) BROCKMANN, H., u. B. FRANCK: Chem. Ber. **88**, 1792 (1955). — [2]) LINDENBEIN, W.: Arch. Mikrobiol. **17**, 361 (1952). — [3]) FROMMER, W.: Arch. Mikrobiol. **23**, 105 (1955); **23**, 385 (1956). — [4]) BROCKMANN, H., u. H. BROCKMANN jr.: Naturwiss. **46**, 135 (1960). — [5]) BROCKMANN jr., H.: Diplomarbeit Göttingen 1960. — [6]) BROCKMANN, H., u. P. BOLDT: Naturwiss. **44**, 616 (1957). — [7]) BIRCH, A. J.: Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe **14**, 186 (1957).

Zur Konstitution der Pyrromycinone

Für η-Pyrromycinon wurde vor kurzem die Formel I vorgeschlagen[1]). Der Nachweis, daß η-Pyrromycinon mit Bisanhydro-rutilantinon[2]) identisch ist und wie dieses mit Permanganat oder konz. Salpetersäure zu Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (III) abgebaut werden kann[3]), zeigt, daß die Carbomethoxygruppe nicht, wie in I, an C-8 steht, sondern an C-10; oder, falls C-8 Träger der Äthylgruppe ist, an C-7. Beides setzt eine zu Ring B β-ständige Äthylgruppe voraus. Ohne diese Voraussetzung stünde der Abbau des η-Pyrromycinons zu III mit sechs verschiedenen Stellungen der Äthyl- und Carbomethoxygruppe in Ring A in Einklang.

Daß die Äthylgruppe des η-Pyrromycinons β-ständig zu Ring B ist, ergab sich aus der Überführung von ε-Iso-rhodomycinon in η-Iso-pyrromycinon (IV)[4]). Denn beim ε-Iso-rhodomycinon ist die β-Stellung seiner Äthylgruppe durch Permanganat-Abbau seines HJ-Reduktionsproduktes zu β-Äthyl-adipinsäure[4]) bewiesen.



Um noch einen weiteren Beweis für die Stellung der Äthylgruppe im η-Pyrromycinon beizubringen, haben wir das aus η- und ζ-Pyrromycinon zugängliche Descarbomethoxy-η-pyrromycinon (V) mit konz. Salpetersäure abgebaut. Dabei erhielten wir eine Säure, die sich durch das charakteristische IR-Spektrum ihres Anhydrides als Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4) (Trimellithsäure) (VI) zu erkennen gab. Mit diesem Ergebnis, das die früheren Befunde über den Abbau des ε-Iso-rhodomycinon-HJ-Produktes zu β-Äthyl-adipinsäure bestätigt, ist die Konstitution IV des η-Iso-pyrromycinons endgültig bewiesen. Und für η-Pyrromycinon stehen nur noch die Formeln II und IIa zur Diskussion, von denen II vorzuziehen ist, weil sie mit der „Acetathypothese"[5]) in Einklang steht.

Durch Hydrierung mit Pd-$BaSO_4$-Katalysator in Äthanol-Triäthanolamin (1:1) erhielten wir aus ε-Pyrromycinon[1]) die ζ-Pyrromycinonsäure[1]) und daraus durch Methylierung mit Diazomethan ζ-Pyrromycinon[1]), das in Ring A eine Hydroxygruppe weniger enthält als ε-Pyrromycinon. Diese Reaktion ist der Hydrierung[4]) von ε-Iso-rhodomycinon zu ζ-Iso-rhodomycinon analog.

Ein Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten in Äthanol-Triäthanolamin (1:1) hat gezeigt, daß die Carbomethoxygruppe des ε-Pyrromycinons schneller verseift wird als die des ε-Iso-rhodomycinons, ein Hinweis darauf, daß in Übereinstimmung mit Formel II keine Hydroxygruppe an C-11 steht.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

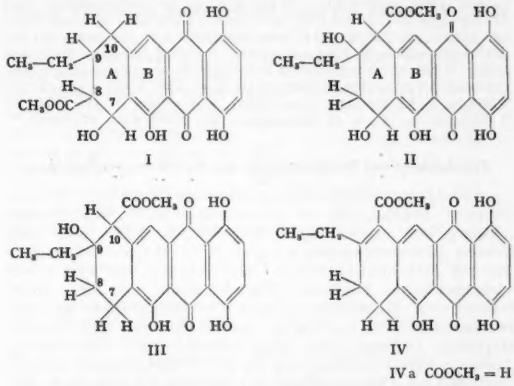
HANS BROCKMANN und HANS BROCKMANN jr.

Eingegangen am 19. Februar 1960

[1]) BROCKMANN, H., u. W. LENK: Chem. Ber. **92**, 1880 (1959). — [2]) OLLIS, W. D., u. I. O. SUTHERLAND: Tetrahedron Letters Nr. 16, 17 (1959). — [3]) BROCKMANN, H., H. BROCKMANN jr., W. KELLER-SCHIERLEIN, W. LENK, W. D. OLLIS, V. PRELOG u. I. O. SUTHERLAND: Tetrahedron Letters (1960, im Druck). — [4]) BROCKMANN, H., u. P. BOLDT: Naturwiss. **47** (1960). — [5]) BIRCH, A. J.: Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe **14**, 186 (1957).

ζ-Pyrromycinon

Für ζ-Pyrromycinon wurde kürzlich die Formel I abgeleitet[1]),[2]). Nachdem sich herausgestellt hat, daß im η-Pyrromycinon[2]) die Carbomethoxy- und Äthylgruppe an C-10 und C-9 stehen[3]),[4]), muß in I die Carbomethoxygruppe von C-8 an C-10 gesetzt werden. Dann aber kann C-7 nicht mehr Träger der Hydroxygruppe sein, denn eine solche Anordnung würde nicht erklären, warum ζ-Pyrromycinon beim Kochen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung der Hydroxy- und Carbomethoxygruppe in Dihydro-descarbomethoxy-η-pyrromycinon[2]) übergeht. Verständlich dagegen wird diese Reaktion, wenn die Hydroxygruppe tertiär[5]) ist und wie in III an C-9 steht, so daß dem Dihydro-descarbomethoxy-η-pyrromycinon die Konstitution IVa zukäme.



Auch mit anderen Befunden steht III besser in Einklang als die alte Formel I. So mit der Bildung von Propionsäure beim Permanganat-Abbau von ζ-Pyrromycinon und besonders mit den Reaktionen, die unter Wasserabspaltung aus Ring A zu „Anhydro-Derivaten" führen. Nach III könnten nämlich, je nach Lage der bei Wasserabspaltung gebildeten Doppelbindung, drei Verbindungen entstehen. Zwei verschiedene kristallisierte Anhydro-Derivate $C_{22}H_{18}O_7$ des ζ-Pyrromycinons haben wir bereits beschrieben[2]). Im einen, dem Dihydro-η-pyrromycinon, das entsteht, wenn ζ-Pyrromycinon auf 230° erhitzt wird, ist die neugebildete Doppelbindung mit dem aromatischen Ringsystem konjugiert. Ihm kann daher jetzt die Formel IV zugeschrieben werden. Im anderen Anhydro-Derivat, das sich beim Erhitzen von ζ-Pyrromycinon mit P_2O_5 bildet und das in seinem Absorptionsspektrum praktisch

mit ζ-Pyrromycinon übereinstimmt, könnte die Doppelbindung zwischen C-8 und C-9 oder C-9 und C-1′ der Äthylgruppe liegen.

Zu einer kristallisierten, roten Anhydroverbindung $C_{22}H_{18}O_7$ kamen wir ferner beim Erhitzen von ζ-Pyrromycinon mit *p*-Toluolsulfosäure in Benzol. Ihr IR-Spektrum (in KBr gemessen) unterscheidet sich nur im „finger print"-Gebiet von dem des P_2O_5-Produktes, und ihr Absorptionsspektrum in Cyclohexan stimmt zwischen 550 und 325 mμ mit dem des P_2O_5-Produktes überein. Durch Erwärmen mit Pyridin-Triäthylamin (1:1) ließ sie sich in IV überführen, während das P_2O_5-Produkt unter den gleichen Bedingungen unverändert blieb.

Beim Erhitzen von ζ-Pyrromycinon erhielten wir neben IV eine kristallisierte, rote Verbindung vom Schmp. 182 bis 183° (Kofler-Block, korr.), die mit ζ-Pyrromycinon isomer ist und in Tetrachlorkohlenstoff neben der Estercarbonylbande (5,73 μ) eine zweite Carbonylbande bei 5,81 μ hat. Durch Erwärmen in Pyridin-Triäthylamin (1:1) bildete sich aus dieser Verbindung wieder ζ-Pyrromycinon.

Wenn im ζ-Pyrromycinon der Acetathypothese[6]) entsprechend die Bindung zwischen C-9 und C-10 durch Kondensation einer C-9 enthaltenden Carbonylgruppe und einer C-10 enthaltenden reaktiven Methylengruppe zustande kommt, könnte die Umkehrung dieser Reaktion zu einem Produkt führen, das mit unserer Verbindung vom Schmp. 182 bis 183° identisch ist.

ε-Pyrromycinon[2]) läßt sich durch katalytische Hydrierung in ζ-Pyrromycinon überführen[7]), und da die langwelligen Absorptionsmaxima des ζ-Pyrromycinons in Piperidin gegenüber denen des ε-Pyrromycinons um 4 mμ nach kürzeren Wellen verschoben sind, darf man annehmen, daß die hydrogenolytisch abspaltbare Hydroxygruppe des ε-Pyrromycinons in α-Stellung zu Ring B steht. Da in Ring A nur *eine* tertiäre Hydroxygruppe vorhanden ist, und C-10 daher nicht als Träger der hydrogenolytisch abspaltbaren Hydroxygruppe in Frage kommt, muß diese an C-7 stehen. Dem ε-Pyrromycinon kann daher die Konstitutionsformel II zugeschrieben werden, die mit der Acetathypothese[6]) in Einklang steht.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

HANS BROCKMANN und WERNER LENK

Eingegangen am 19. Februar 1960

[1]) BROCKMANN, H., u. W. LENK: Angew. Chem. 69, 477 (1957). — [2]) BROCKMANN, H., u. W. LENK: Chem. Ber. 92, 1880 (1959). — [3]) BROCKMANN, H., H. BROCKMANN jr., W. KELLER-SCHIERLEIN, W. LENK, W.D. OLLIS, V. PRELOG u. L.O. SUTHERLAND: Tetrahedron Letters (1960, im Druck). — [4]) Die Stellung der Carbomethoxy- und Äthylgruppe an C-7 bzw. C-8, die chemisch noch nicht auszuschließen ist, halten wir für weniger wahrscheinlich, weil sie nicht mit der Acetat-Hypothese in Einklang steht. — [5]) Daß sich diese Hydroxygruppe leicht mit Acetanhydrid-Perchlorsäure acetylieren läßt, schien uns zunächst gegen ihre Bindung an ein tertiäres C-Atom zu sprechen[2]). [6]) BIRCH, A. J.: Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe 14, 186 (1957) — [7]) BROCKMANN, H., u. H. BROCKMANN jr.: Naturwiss. 47 (1960).

Pseudobrucin und Pseudostrychnin aus *Strychnos gaultheriana*

Die Rinde von *Strychnos gaultheriana* Pierre (syn. *Str. malaccensis* Benth.), die in Hinterindien unter dem Namen „Hoang-Nan" medizinische Verwendung findet, soll nach älteren Literaturangaben[1]) bis zu 2,7% Brucin und geringe Mengen Strychnin enthalten. Wir isolierten aus 1 kg Rinde vietnamesischer Herkunft 35 g Alkaloide, die sich durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie an Aluminiumoxyd in 15,5 g Brucin, 11,0 g Strychnin, 1,3 g Pseudostrychnin (Schmp. und Misch-Schmp. 236° [aus $CHCl_3$/Aceton]; Nitrat: Schmp. 214 bis 215°; Methyläther: Schmp. 190°) und 1,1 g Pseudobrucin (Schmp. und Misch-Schmp. 256° [aus Aceton], $[\alpha]_D$: −70° [$CHCl_3$]; Äthyläther: Schmp. 184°) aufteilen ließen. Pseudobrucin (16-Hydroxybrucin) war bereits früher durch katalytische Oxydation von Brucin[2]) oder durch Umlagerung von Brucin-*N*-oxyd[3]) dargestellt, aber noch nicht als Naturstoff aufgefunden worden. Durch Kontrollversuche haben wir nachgewiesen, daß es als solches in der Rinde vorliegt und nicht erst bei der Aufarbeitung des Pflanzenmaterials oder beim Chromatographieren aus Brucin entstanden ist.

Pseudostrychnin wird je nach Art der Isolierung in einer tiefschmelzenden (236°) oder einer hochschmelzenden Form (263°) erhalten, deren Beziehung zueinander bisher nicht geklärt war[4]). Wir haben festgestellt, daß beide Formen praktisch das gleiche optische Drehungsvermögen besitzen ($[\alpha]_D$: −79,5° bzw. −81,5° [$c = 1,5$; $CHCl_3$]) und sowohl in Chloroform als auch in Kaliumbromid völlig identische IR-Spektren zeigen, die der α-Aminocarbinol-, nicht aber der tautomeren sek. Aminoketon-Struktur entsprechen ($\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 2,79 und 6,00 μ; λ_{max}^{KBr} 2,93 und 5,99 μ).

Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

HANS-G. BOIT und LIESELOTTE PAUL

Eingegangen am 12. Januar 1960

[1]) CAZENEUVE, P.: J. Pharmac. Chim. [4] 28, 189 (1878). — FLÜCKIGER, F.A.: Arch. Pharmaz. 230, 343 (1892). — [2]) LEUCHS, H., u. K. TESSMAR: Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2369 (1937). — LEUCHS, H., u. H.-G. BOIT: Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 885 (1940). — [3]) BAILEY, A.S., u. R. ROBINSON: J. Chem. Soc. [London] 1948, 703. — [4]) PAUSACKER, K.H., u. R. ROBINSON: J. Chem. Soc. [London] 1948, 951.

Erstmaliges Vorkommen von Hydroxylysin in der belebten Natur

Hydroxylysin wurde zuerst von SCHRYVER[1]) u. Mitarb. als Proteinspaltungsprodukt vermutet und später von VAN SLYKE[2]) eingehend untersucht. Seine Konstitution als α-ε-Diamino-δ-Hydroxy-n-capronsäure ermittelten BERGSTRÖM und LINDSTEDT[3]).

Uns gelang es jetzt, aus der Roten Wegschnecke, Arion empiricorum, das Hydroxylysin als Diliturat zu isolieren und zur Analyse zu bringen. ($C_6H_{14}N_2O_3 \cdot 2\,C_4H_3N_3O_5$ (508,364), Ber. C 33,07%, H 3,97%, N 22,04%, Gef. C 32,99%, H 4,34%, N 22,11%).

Die papierchromatographische und papierelektrophoretische Untersuchung ergab völlige Übereinkunft mit synthetischem Hydroxylysin. Das Diliturat zersetzte sich wie das Vergleichsmaterial bei 289° (Kofler), der Mischschmelzpunkt war ohne Depression. Auch die auf der Bildung der Benzylidenkupferverbindung beruhende Probe von TURBA[4]) war positiv, wie schon der eine[5]) von uns für Hydroxylysin in einer früheren Arbeit beschrieben hatte.

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität, Würzburg

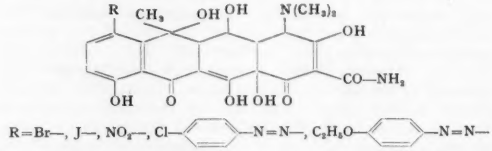
D. ACKERMANN und H. G. MENSSEN

Eingegangen am 16. Januar 1960

[1]) SCHRYVER, S.B., H.W. BUSTON u. D.H. MUKHERJEE: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 98, 58 (1925). — [2]) SLYKE, D.D. VAN, A. HILLER, R.T. DILLON u. D. MACFADYEN: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 38, 548 (1938); J. biol. Chemistry 133, 287 (1940); 141, 681 (1941). — [3]) BERGSTRÖM, S., u. S. LINDSTEDT: Arch. Biochem. 26, 323 (1950). — [4]) TURBA, F.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 283, 19 (1948). — [5]) ACKERMANN, D.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 287, 46 (1951).

Über die bakteriostatische Wirkung einiger Derivate des 5-Oxytetracyclins

Das 5-Oxytetracyclin wurde in wäßriger Natrium-hydroxyd-Lösung bromiert, jodiert, mit Aryl-diazonium-chloriden in Azofarbstoffe gekuppelt und in essigsäurigem Medium nitriert. Eine jede im Laufe dieser Reaktionen entstandene Verbindung erwies sich als ein im aromatischen Ring des 5-Oxytetracyclins substituiertes Derivat. Ihre chemische Struktur ist die folgende:



Wir untersuchten die auf die Bakterienstämme *Staph. aureus Duncan* und *E. coli communis in vitro* ausgeübte bakteriostatische Wirkung dieser Derivate des 5-Oxytetracyclins, um zu entscheiden, in welchem Maße das gegen andere Atome oder Atomgruppen erfolgende Austauschen des H-Atoms, das sich an das mit R gezeichnete Kohlenstoffatom des Tetracyclin-Skeletts bindet, die bakteriostatische Wirkung beeinflußt, und in welchem Maße die bakteriostatische Wirkung des Tetracyclins struktur-spezifisch ist.

Unsere Untersuchungen wurden in 0,5% Pepton und 0,5% Natrium-chlorid enthaltenden Bouillon mit der üblichen Serienverdünnungsmethode durchgeführt. Inkubationszeit: 24 Std, Temperatur: 37° C. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle.

Tabelle. *Reziproker Wert der Grenzverdünnung für bakteriostatistische Wirkung, und zwar bei Staph. aureus Duncan und E. coli communis*

Derivat	Staph.	E. coli
5-Oxytetracyclin-hydrochlorid	5000000	1000000
7-Brom-5-oxytetracyclin	100000	25000
7-Jod-5-oxytetracyclin	100000	25000
7-Nitro-5-oxytetracyclin	1000000	250000
7-p-Chlorphenylazo-5-oxytetracyclin	100000	25000
7-p-Äthoxy-phenylazo-5-oxytetracyclin	250000	50000

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß unter den angewandten Versuchsverhältnissen der Wirkungsgrad von 7-Nitro-5-oxytetracyclin 4- bis 5mal und der der anderen von uns untersuchten Derivate 20- bis 50mal niedriger ist als der ihrer Grundverbindung (5-Oxytetracyclin).

Hygienisches Institut der Medizinischen Universität in Debrecen, Ungarn (Vorstand: Prof. Dr. med. ENDRE JENEY)

E. JENEY und T. ZSOLNAI

Eingegangen am 7. Oktober 1959

Über das cytolysierende Prinzip von Serum-Komplement

Mit spezifischen Antikörpern beladene Bakterien oder Zellen werden häufig durch den Zusatz von Serumkomplement aufgelöst. Das Wesen dieser durch Komplement hervorgebrachten Zellschädigung ist bis heute noch unklar, obwohl in den letzten Jahren große Fortschrite bei der Reinigung und Charakterisierung der bisher bekannten C'-Komponenten und dem mit dem Komplementsystem eng verbundenen Properdin gemacht wurden[1–4]).

Unsere eigenen Untersuchungen waren darauf gerichtet, das für die zellschädigende Wirkung verantwortliche Endprodukt der mehrstufigen Komplementreaktion zu finden. Einen brauchbaren experimentellen Ansatzpunkt hierzu lieferte folgende Arbeitshypothese: Serumkomplement bzw. seine Einzelfaktoren werden im Organismus ständig neu gebildet und laufend verbraucht. Dieser Verbrauch, den man in zellfreiem, bei 37° inkubiertem Serum innerhalb von 24 bis 48 Std in vitro verfolgen kann, könnte in prinzipiell ähnlicher Weise langsam erfolgen wie die sich am Antigen-Antikörperkomplex rasch abspielende Komplementwirkung. Wenn diese Überlegung richtig ist, müßte man erwarten, daß in einem bei 37° C über 24 Std inkubierten Serum (37°-Serum) mehr Komplement-Cytolysin entsteht als im gleichen Serum, welches bei 4° C im Kühlraum gehalten wurde (4°-Serum) oder aus welchem auf verschiedenartige Weise Komplementkomponenten entfernt oder inaktiviert worden waren.

Tatsächlich ließ sich zeigen, daß bei 37° gehaltenes Humanserum in höheren Verdünnungen cytotoxisch wirkt (zugesetzte Humanerythrocyten auflöst) als das gleiche bei 4° gealterte Serum. Der Unterschied wird deutlicher, wenn man an Stelle von Vollserum eiweißfreie Extrakte bzw. deren Verdünnungen aus 4°- bzw. 37°-Seren miteinander vergleicht. Zum Enteiweißen wurde das 7fache Volumen Methanol zugegeben, filtriert und auf dem Wasserbad zum Ausgangsvolumen wieder eingeengt.

Solche Extrakte aus 37°-Seren bewirken häufig noch in Verdünnungen bis 1:128 Hämolyse, während solche aus frischem oder 4°-Serum meist nur in Verdünnungen bis 1:16 oder höchstens 1:32 wirksam sind. Von anderen Fragestellungen ausgehend sind ähnliche Befunde früher schon von BERGENHEM und FAHRAEUS[5]) und neuerdings von G. SCHMIDT[6]) erhoben worden. Bei 37° inkubierte sog. „R-Seren", aus welchen vor der Inkubationsperiode durch mehr oder weniger spezifische Vorbehandlung die verschiedenen Komplementkomponenten (C'_1, C'_2, C'_3, C'_4 sowie Properdin) inaktiviert oder entfernt worden waren[7]), zeigten ebenfalls niedrige Lysintiter. Die Bildung des Lysins unterblieb weiterhin in Seren, welchen EDTA oder Heparin in komplementhemmender Dosierung zugesetzt worden war. Schließlich unterblieb die Bildung des Cytolysins auch in einem bei 37° über 24 Std inkubierten Serum, aus welchem zuvor durch mehrfach wiederholte Adsorption an sensibilisierte Hammelerythrocyten bei 0° die Komponenten C'_1, C'_2 und C'_4 in spezifischer Weise entfernt worden waren.

Die bisher aufgezählten Ergebnisse sprechen in indirekter Weise dafür, daß die Entstehung des lytischen Faktors mit dem Komplement-Properdinsystem in enger Beziehung steht. Der direkte Zusammenhang zwischen Komplementbindung und Entstehung von Cytolysin konnte durch Zugabe eines präcipitierenden und komplementfixierenden Antigen-Antikörpersystems (Rinderalbumin + Anti-Rinderalbumin) bewiesen werden: nach zweistündiger Inkubation bei 37° war der Titer der einzelnen Komplementkomponenten von Meerschweinchenserum oder Humanserum um 60 bis 90% vermindert, während die lytische Aktivität der Serumextrakte auf das 5 bis 10fache angestiegen war.

Zur Charakterisierung des lytischen Prinzips wurden die durch Enteiweißen mit Methanol erhaltenen Serumextrakte 5 Std nach VAN BEER u. Mitarb.[8]) durch eine Gummimembran gegen Petroläther dialysiert. (Auf diese Methode wurden wir durch Professor W. SCHRADE und Dr. E. BÖHLE aufmerksam gemacht.) Die lytische Aktivität verblieb bei den mizellenbildenden und daher nicht dialysierbaren Phospholipiden. Die papierchromatographische Auftrennung dieser Fraktion nach HACK und FERRANS[9]) sowie nach MARINETTI und STOTZ[10]) ergab, daß die lytische Aktivität sich in einer scharf abgrenzbaren Zone befindet, deren R_f-Wert mit dem von reinem Lysolecithin übereinstimmt.

Herrn Professor W. SPIELMANN sind wir für Kontrolle unserer Adsorptionsversuche bei 0°, Herrn Professor H. E. SCHULTZE und den Behring-Werken Marburg für die großzügige Überlassung größerer Mengen von hochtitrigem Anti-Rinderalbuminserum zu Dank verpflichtet. Fräulein Priv.-Doz. H. DEBUCH danken wir für analytisch reine Phosphatide.

Ausgeführt mit Mitteln des Schwerpunktprogrammes „Biochemie" der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Die Ergebnisse wurden zum Teil vorgetragen auf der Tagung der Gesellschaft für Physiologische Chemie, Berlin, September 1959.

I. Medizinische Universitätsklinik, Frankfurt a. Main (Direktor: Prof. F. HOFF)

HERBERT FISCHER und INGRID HAUPT

Eingegangen am 24. Dezember 1959

[1]) PILLEMER, L.: Chem. Reviews 33, 1 (1943). — [2]) MAYER, M.M., L. LEVINE, H. J. RAPP u. A. A. MARUCCI: J. Immunolgy 73, 443 (1954). — [3]) LEON, M.: J. Immunology 79, 480 (1957). — [4]) LEPOW, I. H.: Mechanism of Hypersensitivity. Henry Ford Hospital, Int. Symposium Hypersensitivity, Detroit 1959. — [5]) BERGENHEM, B., u. R. FAHRAEUS: Z. ges. exp. Med. 97, 555 (1936). — [6]) SCHMIDT, G.: Institut E. v. Behring, Marburg/L. 1954. — [7]) FRITZSCHE, W., H. FISCHER, G. SCHWICK u. H. E. SCHULTZE: Klin. Wschr. 36, 100 (1958). — [8]) BEER, G. J. VAN, H. DE JONGH u. J. BOLDINGH, in: Essential Fatty Acids. London 1958. — [9]) HACK, M. H., u. V. J. FERRANS: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 315, 157 (1959). — [10]) MARINETTI, G. V., M. ALBRECHT, T. FORD u. ELMER STOTZ: Biochim. Biophys. Acta 36, 4 (1959).

Inversed Relationship between Blood Sugar and Blood Lipid Levels

Elevated blood cholesterol and blood lipid levels may be found in numerous pathological conditions. In the last years it was observed that the cholesterols and other blood lipid fractions decrease following the administration of glycose per os or parenterally[1]),[2]),[3]).

It was shown in the present experiments that the quantity of blood lipids and blood glycose can be inversely influenced by each other. The reduction of blood lipids and cholesterol runs parallel with the elevation of blood sugar level. On the contrary the elevation of the blood lipids and cholesterol runs parallel with the reduction of blood sugar level.

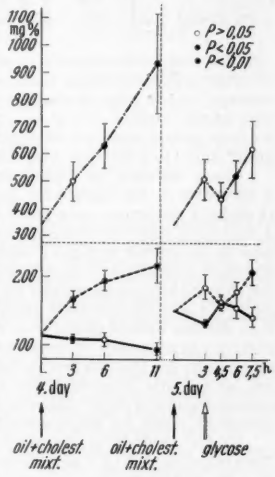


Fig. 1. Level of blood sugar (——), total cholesterol (------), total fat (– · – · –)

2 ml. of a mixture of ol. helianthis and ol. jecoris Morrhuae (2:1) with 0·10 g cholesterol were given to rats (250 to 280 g) by stomach tube for 5 days. On the 4th day — in connection with the development of hyperlipemy and hypercholesterolemy — a reduction of the blood sugar level was observed (Fig. 1). On the 5th day 0·80 g glycose were given per os in a solution by tube following

3 hours after the oil mixture administration. After elapse of one and a half hour a significant reduction could be seen in the lipemy and cholesterolemy until 4,5 hours (Fig. 1).

The effect of glycose on lipemy and cholesterolemy was observed in the period when the controls (without glycose administration) showed the most intense tendency to enhance the lipemy. The inversed correlation, or dynamic equilibrium, between the blood sugar and lipids may be explained by the analogy of "shift theory" ("Sekretionsumstellung")[4]) described in endocrinology. In the present mechanism enhancement of enzyme activity in the directions of lipids or carbohydrates may induce the repression of activity in the other direction. Nevertheless, the changed circumstances in absorption may also be involved in this mechanism.

Institute of Pharmacology, Medical University, Szeged, Hungary

GEORGE LÁZÁR

Eingegangen am 22. Dezember 1959

[1]) BARTHA, L.: Orv. Hetil. 91, 1438 (1950). — [2]) ALBRINK, M.I., and E.B. MAN: Amer. J. Digest. Dis. 2, 649 (1957). — [3]) WADDEL, W.R., R.P. GREIER, N. HURLEY and F.I. STARE: Metabolism 7, 707 (1958). — [4]) SELYE, H.: Annual Report on Stress 1951, p. 221.

Effect of Alcohol on Experimental Atherosclerosis in Rabbits

There is a widely held belief that the ingestion of ethyl alcohol may retard the development of atherosclerosis. A report by EBERHARD[1]), in which it was claimed that cholesterol-fed rabbits maintained on 24% alcohol had less severe atheromata than did cholesterol-fed controls, is often cited in this connection. Several groups of workers have presented data to show that alcohol ingestion does not prevent or lessen atherosclerosis in humans[2]),[3]),[4]). Two recent papers have shown that cholesterol-induced atherosclerosis in chickens is not alleviated by addition of alcohol to the drinking water[5]),[6]). We should like to add our evidence that alcohol does not protect rabbits from cholesterol-induced atherosclerosis.

Dutch belted rabbits were fed Purina chow augmented with 3% cholesterol suspended in 6% corn oil. One group was given ordinary drinking water; the other group 9·5% alcohol (10% of 95% alcohol in the drinking water). After 70 days the rabbits were killed and the aortas graded visually on a 0—4 scale. Our results are shown in the table:

Table. *Extent of aortic atheromatous involvement in rabbits fed cholesterol (3%) in corn oil (6%)*

Group	No. of rabbits	Atherosclerosis (score)					
		0	1	2	3	4	Avg.
Control	8	0	2	3	2	1	2·25
9·5% alcohol . .	10	0	2	6	1	1	2·10

It is evident that there was practically no difference in the severity of atherosclerosis observed in these two groups. The average weight gain of the alcohol group was almost twice that of the controls (543 g vs. 238 g). Average liver weights for both groups were almost equal, being 123 g for the alcohol group and 116 g for the controls.

Closer scrutiny of EBERHARD's data[1]) reveals that of 4 survivors in his alcohol-fed group, all showed atheromata (1 slight, 1 moderate, 2 marked), while of the 5 control rabbits, 3 showed marked involvement and 2 showed none. If these were to be graded on a 0—3 scale (none = 0, slight = 1, moderate = 2, marked = 3), the average atheromata would be 2·25 for the alcohol group and 1·8 for the controls. The cholesterol-fed controls had more cholesterol per g dry aortic tissue than did the alcohol group (1·26 mg/g aorta in alcohol group; 2·00 mg/g in controls). It would be safe to say that the average atheromata for the two groups (in EBERHARD's experiment as well as in ours) were relatively equal. It appears then that administration of large amounts of ethanol does not have an inhibitory effect on experimental atherosclerosis.

Wistar Institute of Anatomy and Biology, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.; and Lederle Laboratories, Pearl River, New York, U.S.A.

DAVID KRITCHEVSKY and ARDEN W. MOYER

Eingegangen am 11. Januar 1960

[1]) EBERHARD, T.P.: Arch. Pathology 21, 616 (1936). — [2]) WILENS, S.L.: J. Amer. Med. Assoc. 135, 1136 (1947). — [3]) GERTLER, M.M., M.M. DRISKELL, E.F. BLAND, S. GARN, J. LERMAN, S.A. LEVINE, H.B. SPRAGUE and P.D. WHITE: J. Amer. Med. Assoc. 146, 1291 (1951). — [4]) SPAIN, D.M., and V.A. BRADESS: Arch. Intern. Med. 100, 288 (1957). — [5]) NICHOLS, C.W. jr., M.D. SIPERSTEIN, W. GAFFEY, S. LINDSAY and I.L. CHAIKOFF: J. Exp. Med. 103, 465 (1956). — [6]) NIKKILÄ, E.A., and O. OLLILA: Circulation Res. 7, 588 (1959).

Der Einfluß von Ovarial-Hormonen auf die Metastasierung des Yoshida-Sarkoms

In früheren Untersuchungen über die Metastasierung verschiedener Impfgeschwülste bei Ratten hatten SCHMÄHL und RIESEBERG[1]),[2]) nachgewiesen, daß die Metastasen sich in einer für die betreffende Tumorart recht charakteristischen Weise stets nur in ganz bestimmten Organen entwickeln, nicht aber in anderen. Danach spielen die Milieubedingungen, die die ausgeschwemmten Tumorzellen in den einzelnen Organen vorfinden, offenbar eine maßgebliche Rolle für die Entwicklung von Metastasen. Wenn das zutrifft, müßte es möglich sein, das Wachstum von Metastasen in bestimmten Organen durch Änderung der Milieubedingungen zu beeinflussen. Im folgenden soll über den Einfluß von Ovarial-Hormonen auf die Lokalisation von Metastasen beim Yoshida-Sarkom der Ratte berichtet werden.

Wird die hämatogene Aussaat durch intravenöse Impfung von etwa 10^7 Zellen des Yoshida-Aszites-Sarkoms in die Schwanzvene von Ratten nachgeahmt, so kommt es bei dieser Tumorart zu einer besonders ausgedehnten Metastasierung. Die Tumoren finden sich vorwiegend in den Nebennieren, im Darm, in den Lungen und in den mesenterialen und paravertebralen Lymphdrüsen, niemals dagegen in der Leber oder im Gehirn. Bei weiblichen Tieren bleibt der Uterus stets frei. Die Brustdrüsen oder Ovarien sind nur bei etwa 18% der Tiere befallen.

Die tägliche Behandlung mit 50 γ Diäthylstilböstrol, beginnend am 10. Tage vor der Tumorimpfung, ließ den Befall der Brustdrüsen und Ovarien auf 40 bis 50% ansteigen und führte darüber hinaus bei 20% der Tiere zu Metastasen im Uterus. Auch bei männlichen Ratten konnten auf diese Weise sogar in 57% der Fälle eine Lokalisation der Metastasen in den Brustdrüsen erzwungen werden, die bei unbehandelten Tieren niemals auftrat.

Am häufigsten war der Befall der Brustdrüsen (86%) nach Stilböstrol-Behandlung bei *kastrierten* Weibchen. Diese Beobachtung ließ an eine hemmende Wirkung des *Progesterons* denken. Das konnte in weiteren Versuchen bestätigt werden. Wurden normale Weibchen mit Stilböstrol und anschließend mit Progesteron*) behandelt, so konnte die Entwicklung von Metastasen in den Mammae mit Sicherheit verhindert werden. Beide Ovarial-Hormone haben in dieser Hinsicht also gegensinnige Wirkungen.

Von besonderem Interesse erschien der Einfluß der Schwangerschaft und Lactation. Die intravenöse Impfung des Sarkoms an hochschwangere Tiere führte zum gehäuften Auftreten von Metastasen im Uterus, der bei nicht graviden stets frei bleibt. Nach der Geburt und während der Lactation kam es nicht mehr zur Tumorentwicklung im Uterus, wohl aber mit besonderer Häufigkeit in den Brustdrüsen.

Die Ergebnisse dieser an etwa 200 Ratten durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Ovarial-Hormone einen maßgeblichen Einfluß auf die Lokalisation hämatogener Metastasen in solchen Organen haben können, die in dieser Hinsicht „hormonabhängig" sind, wie vor allem die Brustdrüsen und der Uterus. Da die verwendeten Tumorzellen des Yoshida-Sarkoms diesen Hormonwirkungen sicher nicht unterliegen, kann es sich nur um eine Wirkung auf den „Mutterboden" handeln, dessen entscheidende Bedeutung für die Entwicklung von Metastasen damit auch an diesem Beispiel zum Ausdruck kommt.

Die ausführliche Mitteilung wird in der „Zeitschrift für Krebsforschung" erfolgen. Die Untersuchungen wurden durch die „Deutsche Forschungsgemeinschaft" ermöglicht.

Laboratorium der Chir. Univ.-Klinik, Freiburg i. Br.

H. BEUTHNER und D. SCHMÄHL

Eingegangen am 11. Januar 1960

*) Für die freundliche Überlassung danken wir Herrn Professor Dr. JUNKMANN, Schering A.G., Berlin.

[1]) SCHMÄHL, D., u. T. RIESEBERG: Z. Krebsforsch. 62, 456 (1958). — [2]) SCHMÄHL, D.: Medizinische 1959, Nr. 40.

Untersuchungen über die Aufnahme organischer Substanzen durch die Wurzeln höherer Pflanzen. V. Anreicherung und Stabilität einiger organischer Verbindungen im Boden

Organische Verbindungen gelangen aus Laubstreu, Ernterückständen, Dünger, Abwässern u. a. in den Boden. In welchem Umfang sie für die Pflanzen verfügbar sind, hängt vor allem von ihrer Stabilität gegenüber chemischer und mikrobieller Zersetzung ab. Darüber hinaus sind Löslichkeits- und Adsorptionsverhältnisse maßgebend für die Auswaschung durch Niederschläge in den Untergrund. Es schien uns daher vordringlich, die Stabilität, Auswaschbarkeit bzw. Adsorption einiger Stoffe zu prüfen, die aus lebenden oder abgestorbenen Pflanzen in den Boden gelangen.

In Bodensäulen ließen wir Lösungen von Aesculin, Berberin und Chinidin einsickern bzw. belegten die Böden mit diese Stoffe enthaltendem Pflanzenmaterial und gaben Wasser hindurch. Das Einsickern der Verbindungen verfolgten wir direkt an ihrer UV-Fluoreszenz. Die Analyse des Sickerwasser ermöglichte die qualitative, quantitative und damit auch bilanzmäßige Erfassung der Boden-Stoffwechselprodukte.

Das Glucosid Aesculin verhält sich im Boden wesentlich anders als die beiden untersuchten Alkaloide.

Aesculin. Aesculin durchdringt den Boden schnell, ohne wesentlich adsorbiert zu werden. Mit der Zeit wird es mikrobiell in Aesculetin und Glucose zerlegt[1]). Das Aglucon kann mit mineralischen Bodenbestandteilen chemisch reagieren. Die hierbei entstehenden Verbindungen werden dann mikrobiell weiter abgebaut. Im Moorboden, aber auch in reduzierenden Schichten mineralischer Böden, bleiben diese Vorgänge aus. Hier kann dann das vor allem bei niedrigem p_H gegenüber dem Aesculin viel schwerer lösliche Aesculetin kristallin ausfallen. In diesem Zustand ist es weder mikrobiell nennenswert angreifbar, noch läßt es sich, selbst mit größeren Wassermengen, auswaschen. So hielten sich in Torfböden Aesculetin-Nadeln fast unverändert länger als 10 Monate.

Berberin und Chinidin. Diese Alkaloide werden im Boden mit dem Wasser kaum verlagert, da sie vom Bodenkörper sehr stark festgehalten werden. Erst nach einer gewissen Absättigung der obersten Bodenschicht dringen die Stoffe weiter vor. So können sie sich auch aus stark verdünnten Lösungen in bestimmten Bodenschichten anreichern. Die Berberin- bzw. Chinidin-Konzentration des Bodens wird durch Auswaschung also kaum vermindert. Mikrobiell werden diese Stoffe zwar abgebaut, doch geht die Zersetzung sehr langsam vor sich: der Alkaloid-Gehalt eines Bodens hatte sich selbst nach 5 Wochen nur wenig verringert.

Die Sorption dieser Alkaloide beruht wenigstens zum Teil auf Vorgängen, die dem Kationenaustausch vergleichbar sind [vgl. [2])]. Es ließ sich nachweisen, daß die in den Boden gelangenden Alkaloide Kationen verdrängen.

Die Anreicherung einer Verbindung im Boden kann also auf starker Adsorption, auf Schwerlöslichkeit bzw. auch auf schwerer Zersetzbarkeit beruhen. Am Beispiel des Aesculetins ließ sich zeigen, daß auch eine leicht zersetzbare und leicht auswaschbare Substanz unter bestimmten Bedingungen in Form eines biologisch wirksamen Abbauproduktes angereichert werden kann. Die Festlegung durch Adsorption bedeutet nicht, daß solche Stoffe biologisch unwirksam werden, wie dies Pramer und Starkey[3]) für Streptomycin gezeigt haben.

Eine ähnliche Form der Anreicherung des Bodens mit organischen Stoffen dürfte bei der Abwasserverwertung (Beregnung oder Berieselung) und ebenso bei bestimmten Fruchtfolgen und in der Wurzelumgebung möglich sein. Es können sich ferner schwerlösliche oder adsorbierte Verbindungen bei wäßriger Extraktion des Bodens dem Nachweis entziehen. Man muß daher bei der Untersuchung von Bodenmüdigkeitserscheinungen über geeignete Verfahren zur Desorption bzw. Eluierung solcher Substanzen verfügen.

Eine ausführliche Darstellung erfolgt an anderer Stelle.

Die Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten unterstützt.

Botanische Abteilung Madaus-Köln (Leiter: Prof. Dr. A. G. Winter)

A. G. Winter und G. Brüsewitz

Eingegangen am 23. Dezember 1959

[1]) Brüsewitz, G.: Arch. Mikrobiol. 33, 52 (1959). — [2]) Peter, H. u. Susanne Market: Z. Pflanzenernähr. 73, 11 (1956). — [3]) Pramer, P., u. R. L. Starkey: Science 113, 127 (1951).

Untersuchungen über die Aufnahme organischer Substanzen durch die Wurzeln höherer Pflanzen. VI. Die Bildung allochthoner Substanzen in Weizen auf natürlichen Böden

Die Zusammensetzung der organischen Substanz im Boden und ebenso die Anreicherung bestimmter Verbindungen muß mit Bodenart, Pflanzenwuchs, Klima, Fruchtfolge, Bodenbearbeitung, Düngung usw. wechseln. Da die höheren Pflanzen organische Verbindungen über die Wurzeln aufnehmen können, war somit zu prüfen, ob sich arten- und sortengleiche Pflanzen je nach Standortbedingungen in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden können. Hierzu wurde in Anlehnung an natürliche Verhältnisse Pflanzenmaterial auf die Bodenoberfläche gelegt, die wasserlöslichen organischen Verbindungen durch Beregnung ausgelaugt und in den bewachsenen Boden gewaschen.

Büchner-Trichter ($h = 10$ cm; $\varnothing = 25$ cm) wurden mit 3 kg Boden (gesiebter sandiger Lehm und Sand im Verhältnis 1:1) gefüllt. Pro Trichter wurden 50 vorgekeimte Weizensamen so ausgelegt, daß jeweils 10 Keimlinge eine Gruppe bildeten, die mit drei auf der Längsseite hochgestellten Objektträgern umgeben wurden, damit die Pflanzen keinen unmittelbaren Kontakt mit dem aufgelegten Pflanzenmaterial bekamen. Dieses wurde auf dem freien Boden ausgebreitet, wenn die Pflanzen 6 bis 8 cm hoch waren. Die Gefäße standen dann weitere 5 bis 7 Tage bei Zimmertemperatur und künstlicher Beleuchtung. Durch einen Zerstäuber wurden sie beregnet (tägliche Niederschlagshöhe 4 bis 7 mm, Gesamtmenge etwa 35 mm). Danach wurden die Pflanzen geerntet, abgewaschen, die Wurzeln extrahiert und die Extrakte papierchromatographisch untersucht. Das Auftreten organischer Verbindungen aus dem aufgelegten Pflanzenmaterial im Boden wurde mit Hilfe eines von Brüsewitz entwickelten Verfahrens festgestellt, bei dem eine Rolle Chromatographiepapier in den Boden gesteckt und später eluiert wird.

Die Böden, die eine Schichthöhe von 6 bis 7 cm und eine Gesamtoberfläche von etwa 500 cm² hatten, wurden mit folgenden trockenen Pflanzenmaterialien belegt: Bärentraubenblätter (30 g), Apfelwurzelrinde (60 g), Rinde der Roßkastanie (30 g), Steinkleekraut (60 g) bzw. Walnußblätter (60 g). Verglichen mit dem Boden ohne Auflage und den darin wachsenden Pflanzen traten dabei im Boden und in den Versuchspflanzen folgende Substanzen zusätzlich auf:

Art der Bodenauflage	Inhaltsstoffe		
	der Bodenauflage	des Bodens	der Weizenwurzel
Arctostaphylos uva ursi	Arbutin	Arbutin	Arbutin
Malus spec.	Phlorizin	Phlorizin, Phloroglucin[1])	Phlorin
Aesculus hippocastanum	Aesculin	Aesculin, Aesculetin**)	Aesculin, Aesculetin
Melilotus albus	Cumarin	Cumarin	Cumarinderivate
Juglans regia	Juglon	2 n.i.V.*)	2 n.i.V.

*) Nicht identifizierte Verbindung. — **) Spuren.

Bei der in den Wurzeln aus dem Melilotus-Boden zusätzlich auftretenden Substanz handelt es sich wahrscheinlich um eine Cumarin-Verbindung (R_f in BEW 0,31, hellblaue UV-Fluoreszenz mit NaOH und 5′ bei 100° C)[2]). Sowohl im Walnußboden als auch in den zugehörigen Wurzeln beobachteten wir gegenüber den Kontrollen zwei neue Substanzen, die noch nicht identifiziert wurden.

Aus Pflanzenmaterial, das auf dem Boden liegt, werden also durch Niederschläge organische Verbindungen in den Boden gewaschen. Diese oder ihre Abbauprodukte können dann von den Wurzeln höherer Pflanzen aufgenommen werden. Ein Teil der resorbierten Verbindungen wird in der Pflanze verändert, hier vor allem glycosidiert. Da die Menge des Pflanzenmaterials und die Menge der Niederschläge den in der Natur gegebenen Möglichkeiten vergleichbar und die Konzentrationen der allochthonen Substanzen in unseren Versuchspflanzen überdies erheblich waren, kann das organische Material im oder auf dem Boden als ökologischer Faktor unmittelbar die chemische Zusammensetzung einer Pflanze verändern.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Botanische Abteilung Madaus-Köln (Leiter: Prof. Dr. A. G. WINTER)

A. G. WINTER, G. BRÜSEWITZ und F. SCHÖNBECK

Eingegangen am 23. Dezember 1959

[1]) BÖRNER, H.: Naturwiss. 45, 138 (1958). — [2]) SCHWARZE, P., u. R. HOFFSCHMIDT: Naturwiss. 45, 518 (1958).

Über den Nachweis von Uridindiphosphatglukose (UDPG) im Phloem von Heracleum Mantegazzianum Somm. et Lev.

In all den Fällen, in denen bisher der Kohlenhydratgehalt reiner Siebröhrensäfte analysiert wurde, fanden sich Saccharose oder (seltener) daneben noch Saccharose-Abkömmlinge als Hauptzucker (bei den Eschen auch noch Mannit). Die Saccharose entsteht schon bei der Photosynthese als erster nicht phosphorylierter Zucker[1]) und wird vielleicht zum Teil unverändert bis in die Siebröhren transportiert; sicher wird aber wenigstens ein Teil der Wandersaccharose im Phloem selbst aus Hexosen oder Zuckerphosphaten synthetisiert. Derzeit sind zwei Wege der Saccharose-Biosynthese bekannt. Im ersten[2]) wird durch die Rohrzuckerphosphorylase Glukose von Glukose-1-Phosphat auf Fructose übertragen, im zweiten[3]) der Glucosylrest von UDPG.

Es wurde nun im Phloem von Heracleum Mantegazzianum auf das Vorhandensein von UDPG getestet. Dazu wurde 1 kg Reinphloem aus den Blattstielen isoliert [vgl. [4])] und nach[5]) („Procedure 2") aufgearbeitet. Die UDPG-Fraktion zeigte nach der Elution von der Austauschersäule eine starke Absorption bei 260 mμ; die absorbierende Substanz hatte bei Chromatographie (auf MACHAREY und NAGEL-Papier 2214a in Äthanol-1 n Ammoniumazetat, 7,5:3) denselben R_F-Wert (Lokalisierung durch UV-Licht von 260 mμ) wie UDPG aus Bäckerhefe [isoliert nach[5])], wies auch das gleiche Absorptionsspektrum auf. Nach Hydrolyse der vom Chromatogramm eluierten Substanz mit 0,01 n HCl bei 100° C für 5 min trat Glukose auf; sie wurde papierchromatographisch (auf Whatman Nr. 1 mit Butanol-Eisessig-Wasser, 4:1:5, Anilinphthalat als Entwickler) identifiziert, ihre Menge (Fleckenvergleich) betrug etwa 15 γ. Die Restmolekel (auf dem Papier durch seine UV-Absorption lokalisiert) wurde nach Elution 15 min bei 100° C mit 1 n HCl hydrolysiert und schließlich auf anorganisches Phosphat getestet. Es war in einer Menge von 5 γ nachweisbar.

Es ist damit als gesichert zu betrachten, daß UDPG im Phloem von Heracleum Mantegazzianum vorhanden ist. Die nach der Aufarbeitung vorliegende UDPG-Menge berechnet sich aus der Glukose-Konzentration zu etwa 47 γ, aus der Konzentration des labilen Phosphats zu etwa 30 γ. Zweifellos ist aber die Ausgangsmenge wesentlich höher anzusetzen, da während der Präparation sicher beträchtliche Verluste eingetreten sein werden; ihr Ausmaß ist aber nicht zu übersehen.

Daß die Saccharosesynthese im Heracleumphloem unter Beteiligung der UDPG abläuft, ist durch diesen Befund zwar wahrscheinlich geworden, aber noch nicht bewiesen.

Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Botanisches Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt

HUBERT ZIEGLER

Eingegangen am 24. Dezember 1959

[1]) CALVIN, M., u. A. BENSON: Science 109, 140 (1949). — [2]) HASSID, W. Z., M. DOUDOROFF u. H. A. BARKER: J. Amer. Chem. Soc. 66, 1416 (1944). — TURNER, J. F.: Nature [London] 172, 149. (1953). — [3]) LELOIR, L. F., u. C. E. CARDINI: J. Amer. Chem. Soc 75, 6084 (1953). — [4]) ZIEGLER, H.: Planta [Berl.] 51, 186 (1958). — [5]) LELOIR, L. F., u. A. C. PALADINI: Preparation and assay of UDPG and Related Compounds. In COLOWICK, S. P., and N. O. KAPLAN: Methods in Enzymology, Vol. III, p. 968. New York: Academic Press Inc. 1957.

Über den Einfluß von Sulfhydrylverbindungen auf das Zellteilungsvermögen von Candida Berkhout

Nach den Untersuchungen von W. J. NICKERSON[1]) wird der Zellteilungsvorgang bei manchen Sproßpilzen (*Saccharomyces* REESS und *Candida* BERKHOUT) dadurch eingeleitet, daß eine Proteindisulfid (PDS)reduktase Wasserstoff auf die -S-S-Bindungen eines Polysaccharid-Pseudokeratinkomplexes in der Zellwand überträgt, wodurch eine Lösung von Kovalenzbindungen in dieser erfolgt, welche die Sprossung ermöglicht. Faktoren, welche das -SH ⇌ -S-S-Gleichgewicht nach rechts verschieben (Assimilationsstörungen, Vergiftungen, Strahlung), führen zur Aufhebung der Zellteilung bei Beibehaltung der Massenvermehrung; bei dazu befähigten Sproßpilzen (*Candida*) führt dies dazu, daß diese, mikroskopisch leicht erkennbar, nicht als Sproßzellen, sondern als Pseudomyzel wachsen. W. J. NICKERSON und N. J. W. VAN RIJ[2]) beobachteten, daß die durch obgenannte Faktoren (Assimilitationsstörungen, Vergiftungen durch Penicillin oder Co) hervorgerufenen Zellteilungshemmungen durch Sulfhydrylverbindungen aufgehoben wurden, und zwar substanzspezifisch, da sich eine absteigende Wirkung in der Reihenfolge Cystein—Glutathion—Thioglycolat zeigte. Eine Erklärung dieser Erscheinung versuchten die Autoren nicht zu geben.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, eine Erklärung für die substanz-spezifische Wirkung von Sulfhydrylverbindungen für die Zellteilung bei Sproßpilzen zu geben. Eine exakte Beurteilung der Wirkung der individuellen Sulfhydrylverbindung auf das Zellteilungsvermögen ermöglicht die eingeschlagene Methodik. Bei dieser erfolgt die Züchtung des Versuchsstammes auf einem Mangelagar, in welchem im Mittel 88% der Zellen Pseudomyzel bilden. Es wird eine Verdünnungsreihe der betreffenden SH-Verbindung angelegt und dem aufgeschmolzenen Agar bei 47° gleichzeitig die Verdünnung mit der Pilzsuspension zugesetzt. Diese soll eine Konzentration aufweisen, daß eine Koloniendichte von 200/Schale entsteht. Nach drei bis vier Tage Bebrütung bei 30° erfolgt die Auszählung der Sproßzellen- bzw. Pseudomyzelkolonien. Die Wirkung der Sulfhydrylverbindungen, sich äußernd in einer Aufhebung der Zellteilungshemmung (Zunahme der Kolonien aus Sproßzellen), wird wie üblich statistisch zu Dosis-Wirkungskurven ausgewertet. Vergleicht man diese einiger repräsentativer SH-Verbindungen: 1-Cystein, AET, Cysteamin, Penicillamin, so sind deutliche Wirkungsunterschiede festzustellen. HAGEN und KOCH[3]) haben eine eindeutige Parallele zwischen Reaktionsfähigkeit der Sulfhydrylgruppen und Strahlen-Schutzwirkung nur bei der Aktivierung des Kathepsins finden können und nehmen daher an, daß der zum Strahlenschutz führende Vorgang der Kathepsinaktivierung sehr ähnlich ist. Hierfür kommt neben einer Reduktionswirkung der SH-Körper vor allem ihre Fähigkeit, gemischte Disulfide zu bilden, in Betracht (L. ELDJARN und A. PIHL). Die Wirksamkeit der untersuchten Sulfhydrylverbindungen in bezug auf Zellteilung und Strahlenschutz sowie bezüglich Kathepsinaktivierung zeigt Parallelität.

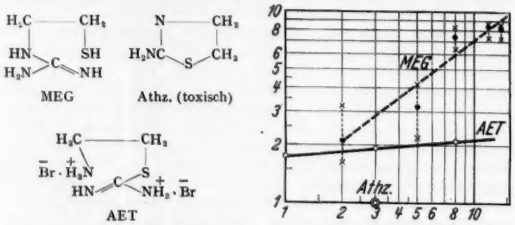


Fig. 1. Dosis-Wirkungs-Kurven von AET, MEG und 2-Aminothiazolin (Athz.). $p_H = 8$. *Abszisse:* Konzentration in m/100. *Ordinate:* % Sproßzellen

Tabelle

	1-Cystein	AET	Cysteamin	Penicillamin
Konz. für 50% Wirkung[a])	0,2	0,8	1,59	1,86
Geschützte Mäuse[b]) . .	+40		+40	—15
Kathepsinaktivierung .	1,000	0,965	0,958	0,000

a) Konzentration (in m/10) für 50% Wirkung an Candida. — b) +40 bzw. —15 = 40% mehr bzw. 15% weniger überlebende Mäuse bei Bestrahlung nach[3]).

Aber auch in betreff der Konstitutionsänderungen verhält sich das System in Candida sehr ähnlich den am Strahlenschutz SH ⇌ -S-S beteiligten Sulfhydrylsystemen. Von HAGEN und BLUMENFELD[4]) sowie KOCH und SCHWARZE[5]) wurde festgestellt, daß die Wirkung des AET auf seine Umlagerung zu N-Guanidylcysteamin zurückzuführen ist; analog verhält es sich bei der Zellteilung von *Candida* (Fig. 1); nach allem liegt eine gewisse Parallelität des Verhaltens der am Strahlen-

schutz beteiligten -SH ⇌ -S-S-Systeme und des Systems -SH ⇌ -S-S- der Zellteilung von *Candida* vor. Weitere Untersuchungen werden als Forschungsauftrag der Atomic Energy Headquarters durchgeführt und sollen insbesondere zeigen, ob es nicht möglich ist, den vorstehend beschriebenen Test zur Unterstützung des zeitraubenden und kostspieligen Tierversuchs bei der Klärung des Verhaltens von Sulfhydrylverbindungen im Strahlenschutz heranzuziehen.

Institut für angewandte Mikrobiologie, Hochschule für Bodenkultur, Wien

ARMIN VON SZILVINYI

Eingegangen am 13. November 1959

[1]) Zusammenfassung: Sulfur in proteins. Symp. Falmouth/Mass. 1959. — [2]) NICKERSON, W. J., u. N. J. W. VAN RIJ: Biochim. Biophys. Acta 3, 476 (1949). — [3]) HAGEN, U., u. R. KOCH: Z. Naturforsch. 12b, 240 (1957). — [4]) HAGEN, U., u. G. BLUMENTHAL: Z. Naturforsch. 11b, 607 (1956). — [5]) KOCH, R., u. W. SCHWARZE: Arzneimittel-Forsch. 7, 576 (1957).

Tagesperiodische Ausschüttung der Tetrasporen bei Rotalgen

Die vegetativen Zellteilungen vieler Algen können durch den täglichen Licht-Dunkel-Wechsel gesteuert werden (BÜNNING, LORENZEN, PIRSON u. Mitarb., TAMYA u. Mitarb.). Über

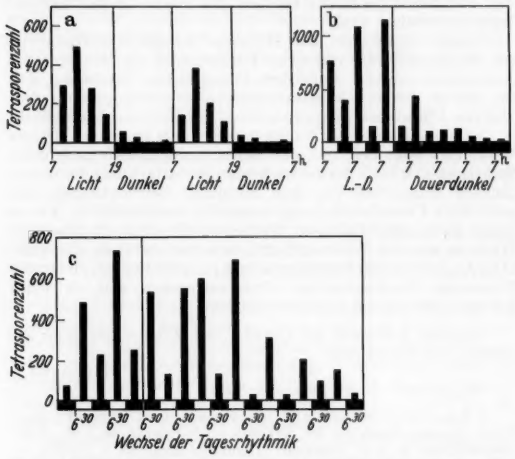


Fig. 1. Die Abhängigkeit der Tetrasporenabgabe von der Tageszeit. Auf der Abszissenachse schwarz die Dunkelphase, weiß die Lichtphase. *a* Ausschüttung der Tetrasporen im Laufe von 2 Tagen. — *b* Aufhören der rhythmischen Tetrasporenabgabe im Dauerlicht. *L-D* = Licht-Dunkel; *D.D* = Dauerdunkel. — *c* Einstellung der periodischen Tetrasporenabgabe beim Übergang zum inversen Licht-Dunkel-Wechsel auf den neuen Licht-Phasen-Rhythmus

den Einfluß der Tagesperiodizität auf die Bildung der Reproduktionsorgane von Algen liegen verhältnismäßig wenig Beobachtungen vor (z. B. bei grünen Formen von BÜHNEMANN an Oedogoniumzoosporen, von RIETH an Vaucheriazoosporen). Es gelang nun auch, einen Tagesrhythmus in der Ausschüttung der Tetrasporen bei Rotalgen, insbesondere bei Nitophyllum punctatum (Stackh.) Grev. zu finden. Fig. 1a zeigt, daß mit Einsetzen der Lichtphase um 7 Uhr die in das Nährmedium ausgestreute Tetrasporenzahl stark ansteigt, in den Vormittagsstunden ein Maximum hat, dann aber wieder abfällt, in den Nachtstunden sehr gering ist und in der zweiten Nachthälfte ihr Minimum erreicht. Am Tag wird demnach eine wesentlich höhere Tetrasporenmenge abgegeben als in der Nacht. — Wird der Alge nach mehrmaligem Licht-Dunkel-Wechsel (Fig. 1b) Dauerdunkelheit oder Dauerlicht geboten, so hält die tagesperiodische Freisetzung von Tetrasporen noch einen Tag lang an und hört dann auf. Die Menge der in der Kulturlösung gefundenen Tetrasporen nimmt in der danach folgenden Zeit langsam ab. Das bedeutet, daß die durch den Licht-Dunkel-Wechsel hervorgerufene Periodizität nicht endogener Art ist. Orientierende Untersuchungen ergaben, daß bei normaler Tag-Nacht-Folge die Kernteilungen nur in bestimmten Tageszeiten erfolgen. Das Licht wirkt daher nicht auf den Tetrasporenabgabemechanismus, sondern auf ihren Entwicklungsvorgang. — Wird den Algen nach einer 12:12-stündigen Licht-Dunkel-Folge der inverse Licht-Phasen-Wechsel gegeben, so stellen sie sich spätestens in zwei Tagen auf den neuen Rhythmus ein, wie es Fig. 1c zeigt.

Der Tetrasporenbildungsmechanismus ist abhängig von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes. So ist Blau (Schottsches Farbfilter BG 12) wesentlich aktiver als Grün (Farbfilter VG 9), Rot (Farbfilter RG 2) ist ohne Einfluß. Bei der Zoosporenabgabe von Oedogonium cardiacum findet BÜHNEMANN[1]) allerdings eine Förderung durch Rotlicht. Seine Befunde müssen jedoch nicht im Widerspruch zu den mitgeteilten Ergebnissen stehen. Man könnte an eine Sensibilisation der Vorgänge bei Grünalgen durch Chlorophyll denken, ähnlich wie Methylenblau eine photodynamische Steigerung der Konidienproduktion von Pilzen hervorrufen kann[2]). Bei den Rotalgen dagegen ist das Chlorophyll sehr wenig aktiv und eine Übertragung der vom Chlorophyll aufgenommenen Lichtenergie auf andere Vorgänge ist nicht sehr wahrscheinlich. — Eine ausführliche Schilderung dieser Arbeiten erfolgt in den Berichten der Zoologischen Station zu Neapel.

Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Gatersleben

H. SAGROMSKY

Eingegangen am 23. Dezember 1959

[1]) BÜHNEMANN, F.: Planta [Berl.] 46, 227 (1955). — [2]) SAGROMSKY, H.: Biol. Zbl. 75, 385 (1956).

Prevention of Red Light Inhibition of Stem Growth in the Cucurbitaceae by Gibberellin A_4[1])

In a number of plant species treatment with gibberellin A_1 and gibberellin A_3 (gibberellic acid) will prevent inhibition of stem elongation which normally occurs as a result of irradiation with visible radiant energy[2,3]), however, members of the Cucurbitaceae showed relatively little response to gibberellin treatments. More recently it has been found that members of the Cucurbitaceae respond much more vigorously to gibberellin A_4 than to gibberellin A_1 or A_3[4]). The effectiveness of gibberellin A_4 in reversing the inhibitory effects of irradiation on stem growth in these species was, therefore, investigated.

Curcurbita pepo and *Cucumis sativus*, the same varieties used in previous studies[3]), were tested here. The plants were grown in darkness at 26° C. Handling and treatments were done under physiologically inactive green radiation. On the fourth day after planting, uniform plants were selected and treated with gibberellin, as indicated. The plants were measured at the start of the experiment and at 24-hour intervals until the experiment was terminated, usually after 3 to 4 days. Red radiation used for growth inhibition was from a single pink fluorescent tube filtered through 0·01 inch (ca. 0·25 mm) red cellulose acetate, transmitting radiation of wavelengths longer than about 600 mμ (50% transmission at 620 mμ). Irradiation was continuous for the duration of the experiment at an intensity of approximately 75 ergs · cm^{-2} · sec^{-1}. The gibberellins[5]) were applied as 4 μl ethanolic drops, usually at a concentration giving a dose of 4 μg per plant. This dose, of both gibberellin A_3 and A_4, is fully saturating for these plants under these conditions. After gibberellin treatment all plants were kept in the darkroom for 2 to 3 hours before irradiation was begun.

Table. *The effect of gibberellin A_3 and A_4 on inhibition of stem growth by red radiation*

Species	Treatment**)	Dark	Irradiated
Cucumis sativus	none	10·0 ± 0·3 cm	6·1 ± 0·4 cm*)
	GA_3	10·8 ± 0·4 cm	6·9 ± 0·4 cm
	GA_4	10·8 ± 0·4 cm	10·8 ± 0·3 cm
Cucurbita pepo	none	12·8 ± 0·4 cm	9·8 ± 0·2 cm
	GA_3	17·5 ± 0·2 cm	13·2 ± 0·4 cm
	GA_4	18·9 ± 0·3 cm	18·1 ± 0·3 cm

*) Measurements 48 hours after treatment. The limits are the standard deviations of the means. The height of all plants at the start of the experiment was between 2·5 to 3·5 cm. — **) Dose 4 μg per plant.

The table illustrates the results of a typical experiment. The complete prevention of stem growth inhibition as a result of treatment with gibberellin A_4 is obvious in both species. In

the *Cucurbita*, apparently, the seedlings were not saturated with endogenous gibberellin even in darkness, since they showed a substantial promotion of growth as a result of gibberellin treatment in both light and darkness. But here, too, plants treated with saturating doses of gibberellin A_4 grow at the same rate whether irradiated or dark-grown. It is interesting to observe that gibberellin A_3 appeared to be as effective as gibberellin A_4 on *Cucurbita* grown in darkness. Naturally, the relative sensitivity of the plants to the two compounds cannot be determined without comparison throughout the effective range of concentrations.

Gibberellin — of the proper type — when applied to intact plants will result in equal growth in light and darkness. This means that whatever factor limits growth differentially in light and darkness is completely replaced by applied gibberellin. Furthermore, the factor limiting growth when gibberellin is made non-limiting is independent of visible radiation. Thus, applied gibberellin can completely replace the only factor limiting growth which shows an interaction with visible radiation. At our present state of knowledge it would be unreasonable to postulate that this factor limiting growth in irradiated plants was anything other than endogenous gibberellin [(see[6])].

Whatever the mechanism, prevention of radiation inhibition of stem growth in the Cucurbitaceae by applied gibberellin A_4 provides further evidence for the conclusion that stem growth inhibition by visible radiation results from a reduction in the effective level of endogenous gibberellin.

Division of Biology, California Institute of Technology, Pasadena, California, U.S.A.

JAMES A. LOCKHART and PAUL H. DEAL

Eingegangen am 21. Dezember 1959

[1]) This work was supported in part by the Frasch Foundation. — [2]) LOCKHART, J.A.: Proc. Nat. Acad. Sci. [Wash.] **42**, 841 (1956). — LONA, F., and A. BOCCHI: L'ateneo Parmense **27**, 645 (1956). — VLITOS, A.J., and W. MEUDT: Contr. Boyce Thompson Inst. **19**, 55 (1957). — [3]) LOCKHART, J.A.: Physiol. Plantarum **11**, 478 (1958). — [4]) WITTWER, S.H., and M.J. BUKOVAC: Proc. 4th Internat. Conf. on Plant Growth Regulation. Ames: Iowa State College Press (in press). — [5]) Gibberellin A_3 was obtained through the courtesy of Merck and Co., Inc., Rahway, New Jersey, and Eli Lilly Co., Indianapolis, Indiana. Gibberellin A_4 was obtained through the courtesy of Prof. Y. SUMIKI of the University of Tokyo. A portion of the gibberellin A_4 had been originally supplied to Prof. ANTON LANG. — [6]) RADLEY, M.: Nature [London] **178**, 1070 (1956). — PHINNEY, B.O., et al.: Proc. Nat. Acad. Sci. [Wash.] **43**, 398 (1957). Etc. — [7]) LOCKHART, J.A.: Plant Physiol. **34**, 457 (1959).

Untersuchungen zum Befruchtungsprozeß bei Zea mays L. mit radioaktivem Phosphor

Da Mais selbstfertil ist, wird allgemein angenommen, daß der Befruchtungsprozeß bei Inzucht normal verläuft. Die Nachkommenschaft einer Selbstung zeigt jedoch Depressionserscheinungen. SCHEDRINA konnte nun durch ihre embryologischen Untersuchungen feststellen, daß bei Selbstung der Befruchtungsprozeß im Mittel langsamer verläuft als bei Fremdbestäubung. Außerdem kann man 48 Std nach der Fremdbestäubung in ungefähr 10% der Embryosäcke zusätzliche Pollenschläuche beobachten, während nach Selbstung keine zusätzliche Pollenschläuche festzustellen sind[3]).

Diese Beobachtung wirft die Frage auf, ob die Zahl der nach der Bestäubung in die Samenanlagen eingedrungenen Pollenschläuche bzw. die Masse der von ihnen mitgeführten Pollensubstanz mit der Vitalität der Nachkommen im Zusammenhang steht. Zur Überprüfung dieser Frage wurde die Methode des markierten Pollens benutzt. Die Fahnen der Versuchspflanzen wurden zu diesem Zwecke 2 Tage vor Beginn der Blüte in eine Lösung von 4 Millicurie pro Liter $K_2HP^{32}O_4$ eingestellt. 10 Tage nach der Bestäubung wurde die Radioaktivität von je 150 angesetzten Samenkörnern nach vorhergehender Veraschung mit Hilfe eines Glockenzählers gemessen (Tabelle).

Die Tabelle zeigt, daß sich nach Fremdbestäubung in den angesetzten Samenkörnern im Durchschnitt ungefähr zweimal mehr radioaktiver Phosphor aus dem Pollen befindet als nach Selbstung. Es wurde weiterhin festgestellt, daß sich durchschnittlich in jedem Samenkorn der radioaktive Phosphor aus mehr als einem Pollenkorn befindet. In den einzelnen Serien der Fremdbestäubung konnte je Samenkorn der radioaktive Phosphor aus 4,7; 6,5; 9,2; 8,2 und 8,3 Pollenkörnern gemessen werden ähnliche Ergebnisse erzielten andere Autoren

Tabelle. *Radioaktivität von Maiskörnern nach Bestäubung mit markierten Pollen.* (Impulse/Minute, auf 100 Samenkörner umgerechnet)

Versuchsserie *)	1.	2.	3.	4.	5.
Nach Selbstung	10,2	18,2	8,2	6,0	3,6
	8,8	12,0	—	5,2	3,6
	—	—	—	—	4,0
Im Mittel	9,5	15,1	8,2	5,6	3,7
Nach Fremdbefruchtung	29,6	20,4	20,0	20,0	8,6
	20,8	18,4	16,1	7,6	8,0
	20,1	—	14,4	6,3	—
	—	—	12,1	—	—
	—	—	10,2	—	—
	—	—	10,1	—	—
Im Mittel	23,5	19,4	13,8	11,3	8,3
In % zur Selbstung . . .	247	130	170	200	224

*) Die Radioaktivität des zur Bestäubung verwandten Pollens war in den einzelnen Versuchsserien: 50; 30; 15; 13,5; und 10 Imp./min auf 1000 Pollenkörner.

bei Mais[2]) und bei Espe[1])]. Vorversuche mit abgetöteten radioaktiven Pollen sowie Hinweise aus der Literatur[2]) zeigen, daß der radioaktive Phosphor fast ausschließlich durch das Pollenschlauchwachstum von der Narbe in den Fruchtknoten befördert wird.

Damit ergibt sich, daß bei einer normalen Befruchtung die Pollensubstanz mehrerer Pollenkörner in das einzelne Samenkorn gelangt. Außerdem zeigen unsere Ergebnisse, daß die Menge des in die Samenanlagen eingedrungenen radioaktiven Phosphors, die proportional der Pollenschlauchanzahl ist, mit der Vitalität der Nachkommenschaft korreliert. Dieses Verhältnis zeigt uns, daß der Befruchtungsprozeß nach einer Selbstung sich trotz der beobachteten Selbstfertilität der untersuchten Maissorten von dem normalen Befruchtungsprozeß nach einer Fremdbestäubung wesentlich unterscheidet. Es lag daher nahe, mit Hilfe von Methoden, die eine stimulierende Wirkung auf das Pollenschlauchwachstum ausüben, die Vitalität der Inzuchtnachkommenschaft zu beeinflussen. Über die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Moskau, Lehrstuhl für Genetik und Pflanzenzüchtung der Lomonossow-Universität

H. GÖRING

Eingegangen am 19. Dezember 1959

[1]) EKLUNDH-EHRENBERG, C., H. EULER u. G. HEVESY: Ark. Kemi, Mineral. Geol. **23**, Nr. 6 (1947). — [2]) POLJAKOW, I.M., A.N. DIMITRIJEWA u. A.F. SDRILKO: J. obsche biol. Nr. 5 (1956). — [3]) SCHEDRINA, R.N.: J. Agrobiol. Nr. 2 (1959).

Contrôle endocrinien de la régénération chez le crabe chinois Eriocheir sinensis H. M. Edw.

L'ablation du complexe neurosecréteur Organe X-Glande Sinusaire des pédoncules oculaires (P. O.) entraine chez *Eriocheir sinensis* une accélération des processus de mue[1]). Cette réaction, générale chez les Crustacés Décapodes[2]), s'accompagne d'un taux de croissance linéaire particulièrement élevée chez le crabe chinois[1]). A la suite d'une serie de dosages d'N total, KOCH[3]) précise que cet accroissement de taille n'est pas dû à une croissance tissulaire plus marquée, il conclut qu'elle résulte d'une absorption d'eau plus importante et que par conséquent rien ne permet encore de parler d'une action du complexe Organe X-Glande Sinusaire sur la croissance proprement dite.

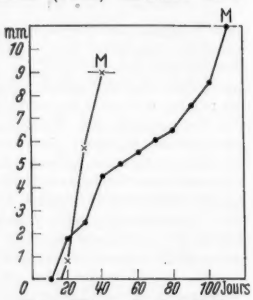


Fig. 1. Vitesse de régénération d'une patte chez *Eriocheir sinensis*, mesurée sur le même individu au cours d'un cycle de mue normale (●) et après ablation des P.O. (○). *M* = moment de la mue

Comme la régénération des pattes autotomisées est intimement liée à la mue[4]), nous avons voulu voir si elle était également accélérée lors de l'ablation des P. O. Dans ce but, la vitesse de régénération d'une patte fut régulièrement mesurée chez 10 crabes chinois (taille: 3,5 cm à 5,0 cm) pendant un cycle com-

plet de mue et d'intermue. Quelques jours après l'achèvement du cycle normal, les P. O. étaient enlevés et la régénération d'une patte suivie à nouveau. Un même animal était donc utilisé d'abord comme témoin, puis comme sujet d'expérience; ce procédé permet d'éliminer les variations individuelles, souvent notables, de la durée du cycle d'intermue.

Dans ces conditions, on constate non seulement un raccourcissement des intermues (−47 à −73%) mais aussi une régénération accélérée, débutant 4 à 5 jours environ après

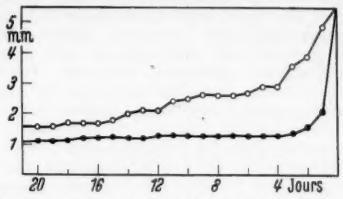


Fig. 2. Soulèvement du bord postérieur du céphalothorax chez 10 crabes normaux (●) et 10 crabes sans P.O. (○), reflétant l'absorption d'eau

l'ablation des P. O. Ces régénérats ont généralement une taille moindre, due au raccourcissement de l'intermue, mais cette taille précise n'est atteinte par les individus normaux qu'en un temps beaucoup plus considérable (Fig. 1). Il est donc permis de conclure que les P. O. exercent un effet inhibiteur non seulement sur la mue elle-même mais aussi sur la croissance tissulaire.

D'autre part nous avons pu mettre en évidence l'absorption plus importante d'eau prévue par Koch. Pour cela nous avons mesuré le soulèvement du bord postérieur du céphalothorax par rapport au premier segment abdominal. C'est ainsi que se manifeste en effet l'absorption d'eau qui accompagne la mue. Ce soulèvement débute quelques jours après l'ablation des P. O. et s'accentue progressivement. Il résulte en partie au moins d'une gélification plus prononcée de la couche membraneuse ou d'une résorption moins poussée de ce gel. L'hygroscopie de celui-ci[5]) entraine un soulèvement céphalothoracique longtemps avant la mue, mais 4 jours avant celle-ci, il s'accentue nettement à la suite d'une entrée d'eau dans le corps même de l'organisme qui se dégagera lors de l'exuviation (Fig. 2). Ce phénomène explique l'accroissement considérable de la taille des crabes chinois privés de P. O.

Département de Zoologie, Facultés Universitaires, Namur, Belgique

A. G. Bauchau

Eingegangen am 12. Januar 1960

[1]) Bauchau, A. G.: Ann. Soc. roy. zool. Belg. **79**, 125 (1948). — [2]) Scharrer, B.: The Hormones, Vol. III, p. 57. New York: Academic Press 1955. — [3]) Koch, H. J.: Konink. Vlaams. Acad. No. 14 (1952). — [4]) Abeloos, M.: C. R. Soc. Biol. [Paris] **112**, 1613 (1933). — [5]) Jeuniaux, C.: Arch. int. Physiol. Bioch. **67**, 516 (1959).

Besprechungen

Gupta, H., C. E. Gwyther and J. C. P. Miller: Tables of Partitions. (Royal Society Mathematical Tables, Vol. 4.) London: Cambridge University Press 1958. XXXIX, 132 S. 4°. Gzl. 63.— s net.

$p(n, m)$ bezeichnet die Anzahl der Partitionen der Zahl n in Summanden $\leqq m$. Diese zahlentheoretische Funktion tritt zum ersten Male bei Euler als Hilfsfunktion bei der Berechnung von $p(n)$, der unbeschränkten Partitionenanzahl auf. Allgemeiner bezeichnet $p_s(n, m)$ die Anzahl der Partitionen von n mit s Exemplaren der Zahlen $\leqq m$ und $s-1$ für die Zahlen $>m$, d.h. $p_1(n, m) = p(n, m)$.

Der vorliegende Band gibt Tafeln für die folgenden Bereiche dieser Funktionen. Tafel I: $p(n, m)$ für $n = 1 \ldots 100$, $m = 0 \ldots n$; $n = 101 \ldots 200$, $m = 0 \ldots 100$; $n = 201 \ldots 400$, $m = 0 \ldots 50$. Tafel II: $p_2(n, m)$ für $n = 0 \ldots 50$, $m = 0 \ldots n$; $n = 50 \ldots 100$, $m = 0 \ldots 23$; $n = 100 \ldots 150$, $m = 0 \ldots 20$; $n = 150 \ldots 200$, $m = 0 \ldots 12$; $n = 200 \ldots 250$, $m = 0 \ldots 11$; $n = 250 \ldots 300$, $m = 0 \ldots 7$; $n = 300 \ldots 350$, $m = 0 \ldots 6$; $n = 350 \ldots 400$, $m = 0 \ldots 5$; $n = 400 \ldots 450$, $m = 0 \ldots 4$; $n = 450 \ldots 500$, $m = 0 \ldots 3$; $n = 500 \ldots 550$, $m = 0, 1$; $n = 550 \ldots 1000$, $m = 0$. Tafel III: $p_3(n, m)$ für $n = 0 \ldots 50$, $m = 0 \ldots n$; $n = 50 \ldots 100$, $m = 0 \ldots 90$; $n = 100 \ldots 150$, $m = 0 \ldots 6$; $n = 150 \ldots 200$, $m = 0$. Tafel IV: $p_4(n, 0)$ für $n = 0 \ldots 200$. Sie basieren auf zwei unabhängig durchgeführten Rechnungen.

In der Einleitung wird die Berechnungsweise der Tafeln erläutert und ein umfangreiches Literaturverzeichnis gegeben. Besonders hervorzuheben ist der ausführliche theoretische Teil, in dem nach historischen Bemerkungen die verschiedenen erzeugenden Funktionen und allgemeine Formeln der Partitionenfunktionen bis zu den Rogers-Ramanujanschen Identitäten sowie eine Beschreibung verwandter Funktionen zu finden sind. H.-E. Richert (Göttingen)

Reimer, Ludwig: Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1959. VIII, 300 S. u. 135 Abb., 20 Tafeln. Gr. -8°. Gzl. DM 58.—.

Es sind nun 10 Jahre her, seit in Deutschland, dem Ursprungsland der Elektronenmikroskopie, das grundlegende Werk von v. Borries über „Die Übermikroskopie" erschienen ist. In der Zwischenzeit hat sich die Elektronenmikroskopie in ungeahnter Weise entwickelt und in viele Gebiete der Wissenschaft und Technik Eingang gefunden. Zahlreiche neue Präparationsmethoden wurden ausgearbeitet, und es ist auch für den Spezialisten heute oft schwierig, genaue Angaben über die einzelnen Methoden zu erhalten. Das Buch von Reimer, das eine zusammenfassende Darstellung der heutigen Untersuchungs- und Präparationstechnik bietet, ist daher von allen auf diesem Gebiet Tätigen mit Freude begrüßt worden.

Der Autor geht von der richtigen Erkenntnis aus, daß jeder, der mit dem Elektronenmikroskop arbeiten will, zuerst die wichtigsten physikalischen und technischen Eigenschaften dieses Gerätes kennen sollte. Daher werden im ersten Teil des Buches kurz die wichtigsten Bauelemente, wie z.B. Kathode, Linsen usw. erläutert. Ausführlicher sind die Kapitel über Bildentstehung, Kontrast und Bildfehler sowie über die Methoden zur Bestimmung der Vergrößerung und des Auflösungsvermögens. Dieser theoretische Teil wird vervollständigt durch eine kurze Beschreibung der Reflexions-, Emissions- und Auflichtmikroskopie sowie der Elektronenbeugungsmethode.

Bei der physikalisch-technischen Erläuterung der Konstruktionselemente vermeidet der Autor schwieriges mathematisches Formelwerk und beschränkt sich auf die für den praktischen Gebrauch notwendigen Grundlagen.

Im zweiten Teil der Monographie sind die gebräuchlichen Präparationsmethoden wie z.B. die Herstellung der Trägerfolien, die Grundlagen der Hochvakuum-Aufdampftechnik, die verschiedenen Abdruckmethoden sowie die Fixations-, Einbettungs- und Schnittechnik, beschrieben. Man merkt sofort, daß der Autor alle diese Methoden selbst ausprobiert und wenn möglich noch verbessert hat. Diese ausgezeichneten, in Einzelheiten gehenden Erläuterungen werden durch zahlreiche instruktive Zeichnungen und durch eine am Schlusse jedes Kapitels beigefügte Literaturzusammenstellung der wichtigsten Originalarbeiten ergänzt. Es scheint dem Referenten richtig, an dieser Stelle einmal darauf hinzuweisen, daß die Methode der Kohleaufdampfung nicht, wie das auch Reimer irrtümlich übernommen hat, von Bradley stammt, sondern schon 1950 auf dem Pariser Kongreß von Robert, Bussot und Buzon (Compt. rend. 1er Congrès Internat. de micr. électr., S. 528) beschrieben wurde.

Als wertvolle Ergänzungen sind am Schlusse des Buches noch ein Bezugsquellennachweis und zahlreiche Bildtafeln beigegeben.

Die vorliegende Monographie wird ohne Zweifel als unentbehrliches Standardwerk in jedem elektronenmikroskopischen Laboratorium ihren Platz finden, und man darf dem Autor und dem Verlag zum wohlgelungenen Werke gratulieren.

Kurt Mühlethaler (Zürich)

Handbuch der Histochemie. Band III: Nucleoproteide. 2. Halbband. Hrsg. von W. GRAUMANN und K. NEUMANN. Stuttgart: Gustav Fischer 1959. XII, 324 S. und 119 Fig. Gr.-8°. Ln. DM 75,—.

Dieser ausgezeichnete Band enthält auf 243 S. eine Cytologie der Ribonukleinsäure und auf 41 S. technische Angaben über Histochemie der Proteine. Ein ausführliches Personen- und Sachverzeichnis von 40 S. schließt ab. Jedem der 4 Aufsätze ist ein Literaturverzeichnis beigegeben, das meist bis 1958 reicht und die vollen Titel enthält. — J. BRACHET (Brüssel) bespricht als einer der besten Kenner die Frage des Zusammenhanges zwischen Ribonucleinsäuren (RNS) und Proteinsynthese bei desintegrierten und lebenden Zellen, die Mechanismen der Proteinsynthese (Herkunft der Cytoplasma-RNS, die Bedeutung des Zellkernes und der Ribonucleo-Protein-Granula (RNPr-Granula). Er gibt eine einleuchtende Theorie, welche die ATP und die RNS in den Synthese-Vorgang einbaut; aber er vernachlässigt die neuesten Ergebnisse von SIEKEVITZ, ZAMECNIK, DALGLIESH u.a. — J. BRACHET schildert zweitens die Bedeutung der RNS für die Morphogenese. Hier hat er selber 1938 bis 1954 grundlegende Arbeit geleistet. Er hält es für wahrscheinlich, daß in den RNPr-Granula die Plasmagene lokalisiert sind. — C. und R. VENDRELY (Straßburg) geben in französischer Sprache einen Überblick über die Lokalisation der RNS in den Geweben und Organen der Vertebraten: In den Zellen während der Interphase und Zellteilung. Bei den Geweben der Epithelien, Neuronen, kontraktilen Zellen, Blutzellen und im Mesenchym, bei der Hämatopoese, in den Ernährungsorganen, Lungen, Sexualorganen, endokrinen Drüsen, Epidermis, Knochen und Cancergeweben. Das Literaturverzeichnis geht über 1956 nur selten hinaus. — M. S. BURSTONE (Bethesda) bespricht in englischer Sprache sehr klar und übersichtlich die cytochemischen Techniken zum Proteinnachweis mit 10 Fig. und 11 Tabellen sowie zahlreichen Strukturformeln.

G. C. HIRSCH (Göttingen)

Bünning, Erwin: Die physiologische Uhr. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. IV, 105 S. u. 107 Abb. Gr.-8°. Engl. Broschur DM 24.—.

Vor 50 Jahren wurden die Tag-Nachtbewegungen der Blätter durch SEMON bekannt. Er deutete die Erblichkeit dieser Rhythmen lamarkistisch, WEISMANN dagegen durch Selektion. Gegen SEMONs Argument, sie könnten keinen Selektionswert haben, da sie funktionell bedeutungslos seien, hat der Autor schon 1932 eingewandt, daß die endogene Tagesrhythmik auch an anderen physiologischen Prozessen beteiligt sein könnte: ebensogut könnte man auch sagen, Uhren seien für den Menschen wertlos, denn man sieht sie auch weiterlaufen, wenn der Mensch verreist ist. Fast 30 Jahre eigener Forschungsarbeit des Autors sind seither verflossen; als Botaniker hat er sich dabei nie gescheut, auch an Tieren zu experimentieren — ein wahrlich ungewöhnlicher Fall in unserem Jahrhundert zunehmender Fachspezialisierung. Der Niederschlag dieser langjährigen Arbeit ist die „Physiologische Uhr"; der Titel des Buches soll die physiologische Verwandtschaft aller Phänomene der endogenen Tagesrhythmik betonen, die man sonst mit den verschiedensten Ausdrücken zu belegen pflegt. An zahlreichen Beispielen aus der Botanik, Zoologie und Medizin führt der Autor in seiner bekannten anschaulichen und eindringlichen Darstellungsweise das Wissen der letzten 50 Jahre vor; auf die Vollständigkeit der Literaturübersicht kommt es dabei weniger an als auf die Gemeinsamkeit der Funktionsprinzipien in den verschiedenen tagesrhythmischen Erscheinungen der Lebewesen.

Die Fülle des Stoffes ist auf engstem Raum von knapp 100 Seiten, sparsam in Wort, dafür mit über 100 Abbildungsbeispielen untergebracht und glänzend ausgewogen. In jedem der acht Kapitel zeigt der Autor zugleich auch die Grenzen des derzeitigen Wissens klar auf und weist auf weitere Fragestellungen hin; offene Fragen bleiben in der Schwebe. In den beiden ersten Kapiteln werden Tatsachen und Prinzipien der physiologischen Zeitmessung behandelt mit Einschluß der Auslösungs-, Synchronisierungs- und Ausklingprozesse. Die physiologische Uhr arbeitet mit zyklischen Perioden der endogenen Tagesrhythmik, deren Kriterien der Autor scharf herausarbeitet; das Wort „endogen" bezieht sich nicht auf das Auftreten der Periodik, sondern auf deren Fortgang in konstanten Bedingungen unter Ausschluß aller äußeren Zeitgeber. Daß modifikatorische Prägung volle Erblichkeit vortäuschen könne, ist unbewiesen, wohl können aber sogar individuell verschiedene Periodenlängen über viele Jahre hinweg auf die Nachkommen übertragen werden; bei F_1-Bastarden intermediär. Die Anpassungen an den Lebensraum beruhen offensichtlich auf Selektion. In den beiden nächsten Kapiteln folgen die Steuerungsvorgänge bei Pflanzen, Wirbellosen und Wirbeltieren; die Wirkungen verschiedener Faktoren auf die physiologische Uhr unter besonderer Berücksichtigung der Temperatureinflüsse, der Lichtregelung und ihrer Grenzen sowie des Einflusses chemischer Faktoren. Die Rolle von Cytoplasma, Zellkern und Zelleinschlüssen im Mechanismus der Uhr wird in einem besonderen Kapitel besprochen; obwohl es tagesperiodische Vorgänge in allen diesen Zellstrukturen gibt, könnte doch die Zelle *selber* eine „Uhr" sein. Das nächste Kapitel bringt die Zusammenfassung der bisherigen Kenntnisse zu einem Schema: Die endogene Rhythmik folgt dem Prinzip der Kippschwingungen; den Antrieb für den Oszillator liefert chemische Energie, gleichwohl kann aber das schwingende System selber physikalischer Natur sein. Energetisch betrachtet, erweist es sich als ein Grundphänomen der Zellen, das viele andere Vorgänge überhaupt erst ermöglicht und weit stärker als bisher bei allen physiologischen Versuchen berücksichtigt werden sollte. Das letzte Kapitel ist der *Nutzung* der Uhr durch die Organismen gewidmet mit Einschluß der Zeitschätzung bei der Sonnennavigation von Tieren, ihrem Zeitgedächtnis, der „Kopfuhr" des Menschen usw. Ein Ausblick auf die weiteren möglichen Modellvorstellungen beschließt das Buch: Ist die „innere Uhr" einer Schaltuhr vergleichbar, der man viele Reiter aufsetzen kann, oder soll man für jede tagesperiodische Leistung eine besondere Uhr annehmen? Welches der beiden Modelle zutrifft, muß die weitere Forschung zeigen.

Eine solche Übersicht über die Rhythmusforschung auf breiter biologischer Basis wurde bisher noch nirgends gewagt. Daß das Wagnis gelang, wird die Verbreitung des Buches bei uns und im Auslande zeigen; in den kommenden Auflagen wird es vermutlich an Umfang gewinnen, ohne von seiner Prägnanz und Eindringlichkeit etwas einzubüßen.

G. BIRUKOW (Göttingen)

Ebbecke, U.: Physiologie des Bewußtseins in entwicklungsgeschichtlicher Betrachtung. Stuttgart: Georg Thieme 1959. XI, 221 S. u. 11 Abb. Gzl. DM 27,—.

Die Schrift entspringt dem begrüßenswerten Wunsch, angesichts der vielgenannten Gefahr allzu spezialisierten Denkens den Blick auf größere Zusammenhänge zu richten. Ihr Grundgedanke ist — einfach genug —, daß auf dem Wege allmählicher onto- und phylogenetischer Entfaltung erst spinale, dann basale und schließlich kortikale Verhaltens- und Erlebnisweisen auftraten. Dieser Gedanke wird illustriert mit einer Fülle meist allgemein bekannter Beispiele, deren breite und wenig gestraffte Schilderung freilich nicht immer klar werden läßt, was sie eigentlich belegen sollen. Überhaupt liegt das Schwergewicht des Buches einseitig auf den Beispielen: Es wird erzählt, aber fast nie diskutiert. Man vermißt das gedankliche „Aber", die innere Dialektik. Die große Linie im Entwicklungsgeschehen wird dargestellt, als impliziere sie keine Probleme, als folge alles mit Notwendigkeit auseinander, als wäre beispielsweise jede phylogenetische Neuerwerbung schon dadurch verstanden, daß man ein paar allgemeine, zwar notwendige, aber nicht im geringsten zureichende Bedingungen dafür nennt. — Das Thema des Buches lagert am Schnittpunkt von Physiologie, Psychologie, Erkenntnistheorie und Metaphysik. Der Physiologe fühlt sich nur sehr populär interpretiert, der Psychologe vermißt die phänomenologische Sauberkeit, den Philosophen stört das mangelnde Bewußtsein des doch schon im Titel anklingenden psychophysischen Problems. Man soll dem Autor, der sein Buch sichtlich mit warmer Anteilnahme und pädagogischer Liebe geschrieben hat, nichts Unbilliges vorwerfen: er kann nicht jede wichtige Frage beantworten. Aber er sollte sie wenigstens nicht verwischen.

NORBERT BISCHOF (Seewiesen üb. Starnberg/Obb.)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3. — Springer-Verlag OHG, Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

Soeben erschien:

Vierter Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie
Fourth International Conference on Electron Microscopy
Quatrième Congrès International de Microscopie Électronique

Unter den Auspizien der International Federation of Electron Microscope Societies

Veranstaltet durch die Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, Berlin
10.—17. September 1958

Verhandlungen Band I:

Physikalisch-technischer Teil

Herausgegeben von Professor Dr. Gottfried Möllenstedt, Tübingen,
Dr. Heinz Niehrs und Professor Dr. Ernst Ruska, Berlin

Mit 1026 Abbildungen. XIX, 851 Seiten 4⁰. 1960. (Mit 109 Vorträgen in englischer, 23 in französischer, und 99 in deutscher Sprache) Ganzleinen DM 228,—

INHALTSÜBERSICHT

Eröffnungs-Ansprache. Von Ernst Ruska · Opening remarks. By Vernon E. Cosslett · Festvortrag: Geschichte des Elektrons. Von Max von Laue · Elektronen- und ionenoptische Elemente, Geräte und Verfahren: Kathoden. Linsen und Ablenksysteme. Objekteinrichtungen. Bildaufzeichnungsverfahren. Photographische Emulsionen (und Elektronenwirkung auf Silbersalze). Stereoaufnahme. Vakuum, Strahlspannung, Linsendurchflutung. Durchstrahlungsmikroskope. Reflexions- und Emissionsmikroskopie. Interferenzmikroskopie und Interferometrie. Röntgen-Projektionsmikroskopie. Elektronen- und Röntgen-Rastermikroskopie. Materialbearbeitung mit Elektronenstrahlen · Einwirkung des Objekts auf Strahl und Bild: Streuung am Objekt und Bildkontrast. Abbildung von Kristallgitter-Perioden. Mehrfachbeugung am Objekt und Entstehung von Moirés · Elektronenmikroskopische Präparationstechnik: Trägerfolien. Dünne Objektschichten. Oberflächen. Aufdampf- und Abdruckverfahren · Ergebnisse der Elektronenmikroskopie in der Technologie (Kristallographie, Metallographie, Chemie): Kristallgitter-Strukturen. Kristallwachstum. Kristalloberflächen. Kondensierte Schichten. Kristallbau-Fehler und Versetzungen. Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge in Metallen. Natürliche und künstliche technologische Fasern. Verschiedene Produkte der chemischen Technik. Staube und Rauche. Spuren-Nachweis · Feldemissionsmikroskopie: Feldelektronen-Mikroskopie von Metalloberflächen. Adsorptionsuntersuchungen an Feldkathoden. Feldionen-Mikroskopie · Anhang.

Verhandlungen Band II:

Biologisch-medizinischer Teil

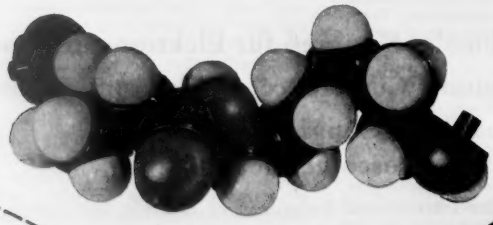
Herausgegeben von Professor Dr. Wolfgang Bargmann, Kiel,
Dr. Dietrich Peters, Hamburg, und Dr. Carlheinrich Wolpers, Lübeck

Mit 650 Abbildungen. XV, 639 Seiten 4⁰. 1960. (Mit 91 Vorträgen in englischer, 18 in französischer, und 57 in deutscher Sprache) Ganzleinen DM 196,—

INHALTSÜBERSICHT

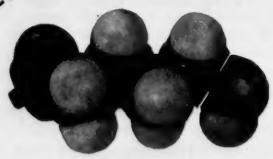
Festvortrag: Electron microscopy in morphology and molecular biology. By F. O. Schmitt · Elektronenmikroskopische Präparationstechnik in der Biologie: Fixieren und Einbetten. Schneiden und Mikrotome · Histochemie und Biochemie · Ordnungsprinzipien in der Biologie · Membranen und Membranmodelle · Ergebnisse der Elektronenmikroskopie in der Zellmorphologie: Zellkern, Chromosom und Centriol. Cytoplasma und Zellorganellen · Ergebnisse der Elektronenmikroskopie in der Anatomie: Epithelgewebe. Muskelgewebe. Kollagen. Hartgewebe. Exokrine Drüsen. Endokrine Drüsen. Exkretionsorgane. Respirationsorgane. Reproduktionsorgane. Nervengewebe. Sinnesorgane · Ergebnisse der Elektronenmikroskopie in der Pathologie: Tumorgewebe. Strahlenwirkungen · Ergebnisse der Elektronenmikroskopie in der Botanik · Ergebnisse der Elektronenmikroskopie in der Mikrobiologie: Protozoologie. Bakteriologie. Virologie.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG



Polyhexamethylenadipat

Chlorpolyvinyliden



Polycaprolactam

CATALIN ATOM-KALOTTEN

sind die bestmögliche Wiedergabe des stereochemischen Aufbaues und daher die einfachste Art, die Phänomene zu demonstrieren. Die Größenverhältnisse der Modelle entsprechen genauestens den Stuartschen Vorbildern und bestehen aus unterschiedlich gefärbten Kugeln, nach Angaben des „Institute of Physics".

Catalin Molekular-Modelle umfassen ELF ELEMENTE in ihren verschiedenen Wertigkeitsformen:

WASSERSTOFF · KOHLENSTOFF · STICKSTOFF · PHOSPHOR · SAUERSTOFF
SILIKON · SCHWEFEL · FLUOR · CHLOR · BROM · JOD.

Jedes Element ist so konstruiert, daß es die drei Grunddimensionen des Atoms annähernd darstellt:

SPHÄRISCHER DURCHMESSER
BINDUNGSLÄNGE
BINDUNGSWINKEL

Die aus äußerst dauerhaftem Catalin Edelkunstharz hergestellten Catalin Präzisionskalotten stehen in zwei Ausführungen zur Verfügung:

STANDARD-AUSFÜHRUNG . . . 250 EINHEITEN
STUDENTEN-AUSFÜHRUNG . . 110 EINHEITEN

einschließlich Zubehör in gefütterten und mit Fächern versehenen Kunstlederbehältern.

EINHEITEN ALLER ELEMENTE AUCH SEPARAT LIEFERBAR.

Modelle für doppelte und dreifache Bindungen sind mit Verschlüssen ausgestattet.

Catalin Limited

Bitte verlangen Sie ausführliche Informationen von:

CATALIN LIMITED, WALTHAM ABBEY, ESSEX, ENGLAND
TELEFON: WALTHAM CROSS 2 33 44